



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JARKKO LEHTOLA
MUOVIEEN KIERÄTYS ROTAATIOVALUSSA
Diplomityö

Tarkastajat: professori Pentti Järvelä,
DI Tiina Malin
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneuvos-
ton kokouksessa 9. huhtikuuta 2014

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

LEHTOLA, JARKKO: Muovien kierrätys rotaatiovalussa

Diplomityö, 42 sivua, 2 liitesivua

Huhtikuu 2014

Pääaine: Tekniset muovimateriaalit

Tarkastajat: professori Pentti Järvelä, DI Tiina Malin

Avainsanat: Rotaatiovalu, Muovijauhe, Kierrätysmuovi

Tämän työn päätavoitteena on selvittää tiettyjen kierrätysmuovien käyttökelpoisuus rotaatiovalun raaka-aineena. Raaka-aineista on selvitetty mekaaniset ominaisuudet, sulakäyttäytyminen ja jauheen käyttäytyminen. Teoriaosuudessa kerrotaan laajemmin rotaatiovalettavan muovin tärkeimmistä ominaisuuksista ja niiden mittaamisesta.

Kierrätysmuoveina on käytetty yrityksen oman rotaatiovaluprosessin sivuvirtaa (PE-LLD) ja Suomessa kierrätettyä ruiskuvalulaatuista muovirouhetta (PE-HD/PP-seos). Kierrätysmuovien ominaisuuksia on tutkittu, ja tuloksia on verrattu neitseelliseen PE-LLD-rotaatiovalumuoviin. Vertailussa todettiin sivuvirran olevan edelleen lähes uuden veroista. Kierrätetty PE-HD/PP-seos oli kuitenkin liian haurasta, joten sitä seostettiin neitseelliseen PE-LLD-muoviin eri seossuhteilla. Pienimmälläkin testatulla kierrätysmuovin pitoisuudella (25 %) iskulujuus oli vain noin 40 % puhtaan PE-LLD-muovin arvosta, mutta myötölujuus oli noin 30 % parempi.

Tässä työssä esitellään lisäksi sovellettu tekniikka muoviraaka-aineiden hapenkeston tutkimiseksi DSC-laitteistolla. Rotaatiovalussa raaka-aineiden tulee kestää hapettavia olosuhteita korotetuissa lämpötiloissa pidempään kuin muissa prosessointimenetelmissä. Perinteisen OIT-testin sijaan tein DSC-laitteelle lämpötilaohjelman, joka simuloi paremmin rotaatiovalusykliä, jolloin saadaan realistisempi kuva raaka-aineen hapenkestosta ja tietoa raaka-aineiden sulamiseen kuluvasta ajasta.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Materials Engineering

LEHTOLA, JARKKO: Recycled Plastics in Rotational Moulding

Master of Science Thesis, 42 pages, 2 Appendix pages

April 2014

Major: Technical Polymer Materials

Examiners: Professor Pentti Järvelä, M.Sc. (Tech.) Tiina Malin

Keywords: Rotational Moulding, Plastic Powder, Recycled Plastic

The main goal of this thesis is to determine the usability of some recycled plastic materials in rotational moulding by measuring raw material's mechanical properties, melt properties and flowability in powder form. Theory part explains thoroughly the most important properties of raw materials in rotational moulding and how to measure them.

Chosen recycled plastic raw materials were rotational moulding grade post-industry regrind (PE-LLD) and injection moulding grade post-consumer regrind (PE-HD/PP blend). Properties of the recycled raw materials were studied and the results were compared to a virgin rotational moulding grade PE-LLD. In the comparative study the post-industry PE-LLD seemed to have as good properties as the virgin PE-LLD, but post-consumer PE-HD/PP blend had too low impact strength. To enhance impact strength, the post-consumer regrind was blended with the virgin PE-LLD with different mixture ratios. Even with the smallest tested percentage (25 %) of post-consumer plastic, the impact strength of the mixture was only about 40 % of the value for pure PE-LLD, but tensile strength was about 30 % better.

This thesis also introduces an applied method for studying the oxidation resistance of plastic raw materials with DSC apparatus. In rotational moulding, raw materials have to withstand longer times of oxidative environment in elevated temperatures than in other processing methods. Instead of using conventional OIT test, I made a temperature program for DSC apparatus, which simulates the rotational moulding cycle better. This is essential for better understanding of raw material's oxidation resistance.

ALKUSANAT

Tämän diplomityön aihe on saatu Biolan Oy:ltä, joka valmistaa ja myy luonnonmukaiseen viljelyyn ja ekologiseen viheralueiden hoitoon soveltuvia tuotteita sekä ympäristötuotteita. Osa tuotteista kuten kompostorit valmistetaan rotaatiovalamalla, joten tästä työstä on hyötyä kyseisten tuotteiden suunnittelussa ja valmistamisessa.

Haluan kiittää Biolanilta saadusta ohjauksesta Lauri Palmujokea, Niklas Enestamia ja Hannamaija Fontellia. Kiitän professori Pentti Järvelää ja DI Tiina Malinia työn ohjaamisesta ja tarkastamisesta. Lisäksi kiitän kollegoitani ja ystäviäni työssä auttamisesta ja kannustamisesta. Heistä varsinkin Jesse Lappi on ollut tärkeä henkilö työn edistymisen kannalta.

Tampereella 25.7.2014

Jarkko Lehtola

SISÄLLYS

Alkusanat.....	iv
Lyhenteet.....	vi
1 Johdanto.....	1
2 Rotaatiovalu.....	2
2.1 Prosessi.....	2
2.2 Työkalut.....	2
2.3 Paine ja ilmakeinavat muotissa.....	5
3 Rotaatiovalun raaka-aineet.....	7
3.1 Polypropeenin käyttö rotaatiovalussa.....	7
3.2 Väriaineiden käyttö rotaatiovalussa.....	7
3.3 Lisäaineiden käyttö rotaatiovalussa.....	8
4 Raaka-aineiden tärkeimmät ominaisuudet.....	10
4.1 Mekaaniset ominaisuudet.....	10
4.2 Ympäristön- ja säänkesto.....	10
4.3 Reologiset ominaisuudet.....	11
4.4 Jauheen ominaisuudet.....	12
4.5 Muovin polymeerikemian vaikutukset prosessointiin ja lopputuotteeseen....	13
5 Ominaisuuksien mittaaminen.....	15
5.1 Jauheen ominaisuuksien mittaaminen.....	15
5.2 Tuotteen ominaisuuksien mittaaminen.....	16
6 Raaka-aineiden jauhatu.....	17
6.1 Jauhatu menetelmät ja -laitteistot.....	17
6.2 Jauhatu prosessin parametrit ja niiden hallinta.....	18
7 Kierrätysraaka-aineet rotaatiovalussa.....	19
7.1 Raaka-aineiden vaatimukset.....	19
7.2 Raaka-aineiden esikäsittelyt.....	20
8 Tutkimus kolmesta raaka-aineesta.....	21
8.1 Jauheiden testau.....	21
8.2 Koesauvojen testau.....	25
8.2.1 Mekaaninen testau.....	25
8.2.2 Sulakäyttätymisen selvitys.....	28
9 Tutkimus neutseellisen ja kierrätysmuovin seoksista.....	33
9.1 Koesauvojen vetokokeet.....	33
9.2 Koesauvojen iskukokeet.....	36
9.3 Jauheseosten testit.....	38
10 Johtopäätökset.....	40
Lähteet.....	42
Liite 1: Lähtöaineiden ruiskuvalupöytäkirja.....	43
Liite 2: Seosten ruiskuvalupöytäkirja.....	44

LYHENTEET

ABS	Akryylibutadieenistyreeni
BET-analyysi	Brunauer–Emmett–Teller-teoriaan perustuva menetelmä selvittää materiaalin ominaispinta-ala
DSC	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
ESC-kestävyys	Olosuhteiden aiheuttaman jännityssäröilyn vastustuskyky (<i>Environmental Stress Crack Resistance</i>)
OIT	Hapetuskestävyysaika (<i>Oxidation Induction Time</i>)
PA	Polyamidi
PC	Polykarbonaatti
PE-HD	Suurtiheyspolyeteeni
PE-LD	Pientiheyspolyeteeni
PE-LLD	Lineaarinen pientiheyspolyeteeni
PE-X	Silloitettu polyeteeni
PP	Polypropeeni
PS	Polystyreeni
PTFE	Polytetrafluoroetyleni
PVC	Polyvinyylikloridi
PVC-plastisoli	Suspensio, jossa on PVC-partikkeleja plastisointiaineessa
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskopia (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)

1 JOHDANTO

Muovien kierrättämisellä pyritään löytämään jatkuvasti uusia ratkaisuja muovijätteen määrän vähentämiseksi ja samanaikaisesti parantamaan oman yrityksen kuvaa ympäristöystävällisyydestä. Tämä diplomityö on yksi monista pyrkimyksistä selvittää kierrätysmuovien uudelleenkäytettävyyttä niin seoksena kuin seostamattomanakin.

Tässä työssä keskitytään selittämään ja selvittämään kierrätysmuovin hyödyntämismahdollisuuksia rotaatiovaluprosessissa. Teoriaosuudessa käydään läpi rotaatiovaluprosessin perusteet, käytetyt raaka-aineet sekä raaka-aineiden tärkeimmät ominaisuudet ja niiden mittaaminen. Lisäksi raaka-aineiden jauhatuksesta ja kierrätysraaka-aineiden käytöstä rotaatiovalussa on omat kappaleensa. Erityisesti perusteellinen tietämys raaka-aineiden tärkeimmistä ominaisuuksista ja niiden mittaamisesta tukee työn kokeellista osuutta.

Kokeellisessa osuudessa selvitetään yhden neitseellisen ja kahden kierrätetyn muovin ominaisuudet jauheena ja ruiskuvalettuna koesauvana. Jauheista mitataan virtausominaisuuksia, ja koesauvoista mekaanisia ominaisuuksia ja sulakäyttäytymistä. Tämän jälkeen mitataan ominaisuudet myös seoksista, jotka on tehty neitseellisestä ja kierrätysmuovista, jotta saataisiin enemmän tietoa ominaisuuksien muuttumisesta kierrätysmuoviosuuden kasvaessa.

Tämä työ antaa hyvät lähtökohdat rotaatiovaluun suunniteltujen raaka-aineiden karakterisointiin, jolloin hyväksi todettuja raaka-aineita voidaan verrata mittaustulosten avulla uusiin raaka-aineisiin. Karakterisointi auttaa valitsemaan raaka-aineelle sopivat prosessointiparametrit ja käyttökohteet. Samalla vältetään turhilta testiajoilta, kun uusi materiaali tunnetaan karakterisoinnin avulla paremmin.

2 ROTAATIOVALU

Rotaatiovalulla valmistetaan onttoja yksiosaisia kappaleita. Tekniikka soveltuu hyvin niin pingispallojen kuin jättimäisten säiliöidenkin valmistamiseen. Rotaatiovalutekniikkaa käytettiin ensimmäistä kertaa muovituotteiden valmistamiseen 1940-luvun alussa, kun PVC-plastisolista valmistettiin leluja ja koristeita. Aiemmin, 1910-luvulta lähtien, rotaatiovalulla valmistettiin ainakin suklaamunia. [1]

Toisin kuin muissa muovin prosessointimenetelmissä, rotaatiovalussa tuotteisiin ei synny kylmäsaumoja eikä jäännösjännityksiä. Tämä on muottien ja laitteiston edullisuuden lisäksi rotaatiovalun parhaita etuja. Koska rotaatiovaluprosessi ei aiheuta juurikaan leikkausvoimia muoviin, muovi ei orientoidu. Rotaatiovalussa ei yleensä käytetä muotin sisäistä painetta, minkä takia valettava tuote kutistuu vapaasti. Muita prosessointimenetelmiä hitaampi jäähdytys edistää kiteisen rakenteen muodostumista. [2]

2.1 Prosessi

Rotaatiovaluprosessi voidaan jakaa neljään päävaiheeseen: muotin täyttö, lämmitys, jäähdytys ja tyhjennys. Ensimmäisessä vaiheessa muottiin kaadetaan sopiva määrä muovijauhetta, jonka jälkeen muotti suljetaan. Toisessa vaiheessa muotti alkaa pyöriä rauhallisesti kahden toisiaan kohtisuorassa olevan akselin ympäri ja se lämmitetään tiettyyn lämpötilaan. Tuote saa ontton muotonsa, kun muotissa virtaava muovijauhe alkaa sulaa ja se tarttuu muotin sisäpintaan. Kolmas vaihe eli jäähdytys aloitetaan, kun muovijauhe on sulanut (sintrautunut) homogeeniseksi massaksi. Muotin pyöritystä jatketaan jäähdytyksen aikana, ettei pehmeän tuotteen rakenne luhistu. Lopuksi muotti avataan ja jäähtynyt tuote poistetaan muotista. [1]

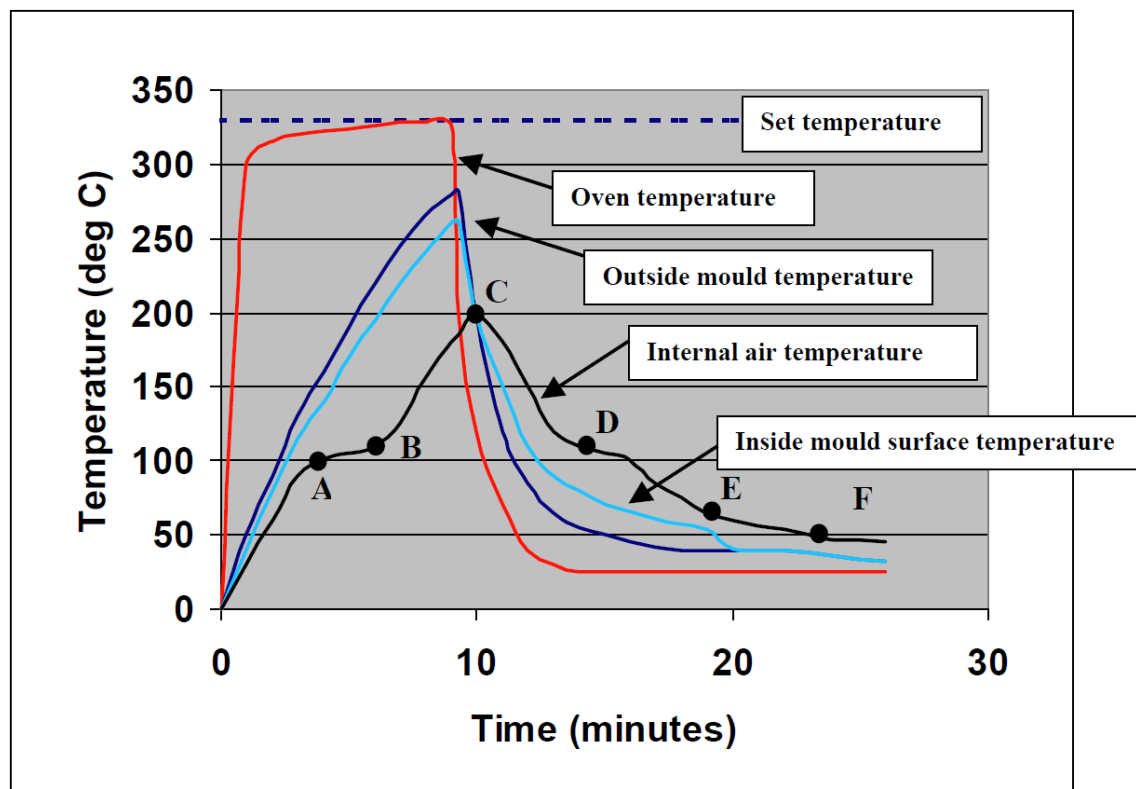
Yhden tuotteen rotaatiovalamiseen kuluu helposti kymmeniä minutteja. Eniten aikaa kuluu jäähdytysvaiheeseen tai yhdistettyyn muotin tyhjennys- ja täyttövaiheeseen riippuen laitteiston rakenteesta. Sykli aika riippuu pääasiassa tuotteen seinämävahvuudesta. Nugentin [1] antamassa esimerkissä lämmitysvaihe kestää 12 minuuttia, kun polyeteenituotteen seinämävahvuus on 3,2 mm ja uunin lämpötila 300 °C. Seinämävahvuuden kaksinkertaistuessa lämmitysvaiheeseen kuluu 18 minuuttia. [1]

2.2 Työkalut

Rotaatiovalun olennaisimmat työkalut ovat lämmitys-, jäähdytys- ja rotaatiolaitteisto sekä muotti. Muottia kuumentavat lämmityslaitteet ovat pääasiassa joko uuneja tai ne on integroitu muottiin. Uunit ovat eristettyjä kaas- tai sähkölämmitteisiä kammioita. Varsinkin kaasulämmitteisten uunien energiatehokkuus voi olla jopa alle 50 % silloin, kun

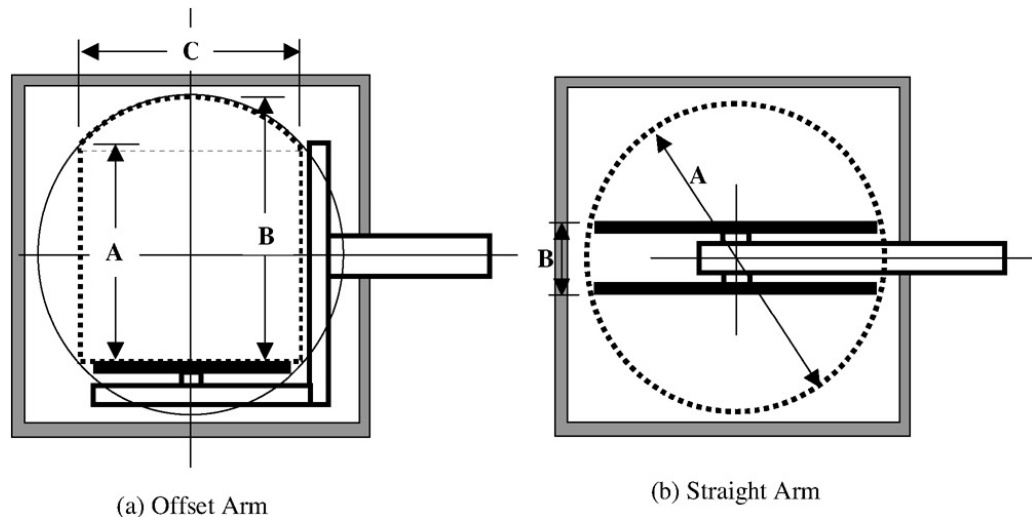
muotin siirtäminen uuniin vaatii aukeavia luokkuja ja muita aukkoja. Muotin lämmitys voidaan tehdä myös lämpövastuksilla tai öljykanavistoilla, jotka kulkevat joko muotin seinämän sisällä tai ulkopinnassa. Tällöin päästään korkeaan energiatehokkuuteen ja lämmitystä voidaan ohjata tarkemmin. [3]

Muotin jäädyttäminen tapahtuu useimmin ilmapuhaltimella ja vesisuihkulla. Jos muotin lämmitys on tehty nestekanavistolla, voidaan myös jäädytys suorittaa kanaviston avulla. Kuten kuvasta 2.1. nähdään, muotin ulko- ja sisäpuoliset lämpötilat eroavat toisistaan merkittävästi. Jäädytys täytyy tehdä tarpeeksi rauhallisesti, koska tuotteen epätasainen jäähtyminen voi johtaa muodon vääristymiin. Siksi jäädytys voidaan toteuttaa esimerkiksi sumuttamalla vettä ja puhaltamalla ilmaa vuorotellen. [3]



Kuva 2.1. Tyypillinen rotaatiovalun lämmityssykli: Koska sisäilman lämpötila (musta) muuttuu hitaasti ja viiveellä, uunin lämpötila (punainen) täytyy asettaa selvästi korkeammaksi, jotta muotin sisäilma lämpenisi haluttuun lämpötilaan halutussa ajassa. [4]

Muottia pyöritetään, jotta raaka-aine ja lämpötila jakautuisivat tasaisesti muotissa. Rotaatiovalulaitteet pyörittävät muottia joko biaksiaalisesti tai *rock and roll* -tyylisesti. Biaksiaalisessa pyörityksessä muotti pyörii horisontaalisen ja vertikaalisen akselin ympäri samanaikaisesti. Biaksiaalisia rotaatiolaitteistoja on kahdenlaisia: suoravartisia ja kampimaisia (kuva 2.2.). Suoravartisella laitteistolla voidaan valmistaa samanaikaisesti useita pienempiä tuotteita, kun muotit kiinnitetään kahteen ristikkoon varren vastakkaisille puolille. Kampimaisella laitteistolla valmistetaan yksittäisiä isompia kappaleita. *Rock and roll* -rotaatiolaitteistossa muotti keinuu horisontaalisen yhden akselin suhteen noin 45° molempiin suuntiin ja pyörii kokonaan vain toisen akselin ympäri. [1]



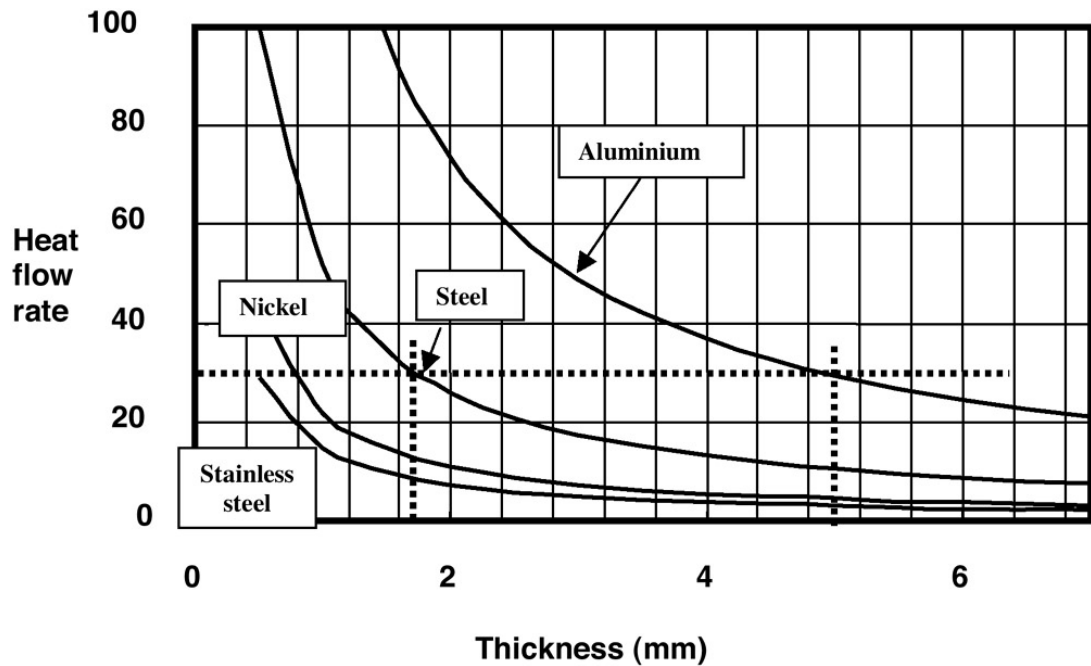
Kuva 2.2. Kampimainen (a) ja suoravartinen (b) rotaatiolaitteisto [4].

Jotta muotin pohjalla oleva jauhe siirtyisi jatkuvasti tasaisella nopeudella käyden läpi kaikki muotin sisäpinnan kohdat, täytyy muottia pyörittää molempien akselien suhteen oikeilla nopeuksilla. Ennen kaikkia muotteja pyöritettiin niin, että primääri- (horisontaalinen) ja sekundääriakselien pyörimisnopeuksien suhde oli 4:1. Tämä toimii kuitenkin vain hyvin säännöllisille kolmiulotteisille muodoille, kuten pallolle ja kuutiolle. Nykyään pyörimisnopeuksien suhde määritetään muotin muodon ja sijainnin (etäisyys pyörimisakseleista) perusteella. [3]

Muottia pyöritetään hitaasti, yleensä 4 – 25 kierrosta minuutissa, ja akselien pyörimisnopeuksien suhteet voivat olla väliltä 10:1 ja 1:10. Pyörimisnopeuksissa pitää ottaa huomioon, että sekundääriakselin pyörimisnopeus on todellisuudessa suurempi kuin suhdeluku antaa olettaa. Jos muotin halutaan esimerkiksi pyöriä suhteella 4:1 (primääri : sekundääri) arvoilla 8 rpm ja 2 rpm, täytyy sekundääriakselin nopeus oikeasti säätää 10 rpm nopeuteen. Todellinen sekundääriakselin pyörimisnopeus saadaan siis summaamalla toivotut akselien pyörimisnopeudet keskenään. [1]

Rotaatiovalumuotit ovat ohutseinäisiä, keveitä ja lämpöä hyvin johtavia. Muotit valmistetaan useimmiten teräksestä tai alumiinista. Muottimateriaali valitaan vaaditun koon, monimutkaisuuden ja pinnanlaadun perusteella. Peltimuotit ovat halvimpia, ja varsinkin ruostumattomasta teräksestä tehtynä muotti kestää useiden vuosien käyttöä. Isot muotit valmistetaan helpoimmin pellistä. [1]

Alumiinimuotteja voidaan tehdä levystä, valamalla tai työstämällä. Alumiinia on helpompi työstää kuin terästä, koska alumiini on pehmeämpää. Samasta syystä alumiinimuotti kuitenkin vaurioituu helpommin, ja siksi ne ovatkin yleensä paksuseinäisempiä. Paksummat seinämät eivät ole ongelma lämmön johtumisen kannalta, koska alumiinin lämmönjohtavuus on yli kymmenkertainen ruostumattomaan teräkseen verrattuna (kuva 2.3.), ja toisaalta lämpö jakautuu tasaisemmin paksumpien seinämien kautta. Hyvin monimutkaiset muotit korkealaatuisella pintakuvioinnilla valmistetaan yleisimmin alumiinista. [1]



Kuva 2.3. Eri metallien lämmönjohtavuus paksuuden funktiona [4].

Muotteja voidaan valmistaa lisäksi komposiittimateriaaleista ja sähkömuovaamalla. Lasi- tai hiilikuituvahvisteisia epoksimuotteja käytetään prototyyppien valmistuksessa ja pienissä tuotantoerissä. Sähkömuovaamalla valmistetaan pintakuvioinniltaan hyvin tarkkoja kupari- ja nikkelimuotteja. [1]

2.3 Paine ja ilmanavat muotissa

Muotin lämmityksessä sen sisäinen paine kasvaa, kun sisällä oleva ilma laajenee. Kontrolloimaton paineen kasvaminen voi vahingoittaa muottia ja muovia. Muovi alkaa esimerkiksi työntyä muotin jakotason läpi, jonka vuoksi muoteissa käytetään ilmanavia. [1]

Ilmanavissa käytetään filttieriä, ettei muovijauhe poistu ilman mukana. Paine alkaa kasvaa muotissa heti kun ensimmäinen sulanut muovikerros peittää jakotason tai jo aiemminkin, jos jakotaso on hyvin tiivistetty. Paine poistuu kuumennusvaiheessa, vaikka ilmanavassa olisikin muovia, koska muovi on sulaa. Jäähdytysvaiheessa jakotasoon voi kuitenkin syntyä ilmareikiä, jos muotin sisäinen alipaine ei pääse tasoittumaan ilmanavassa olevan muovin jähmettyessä. Matalamman viskositeetin muovit ovat herkempiä ilmareikien muodostumiselle. [1]

Teollisuuden nyrkkisäännön mukaan yhtä muotin tilavuuskuutiometriä kohti tarvitaan halkaisijaltaan 10 – 15 mm ilmanava. Pienimmissä muoteissa voidaan käyttää halkaisijaltaan 6,3 mm ilmanavaa ja isoimmissa tankeissa 75 mm ilmanavaa. Ilmanakanavan pitäisi ulottua muotin ydintä kohti niin pitkälle, ettei virtaava muovijauhe missään vaiheessa peitä kanavan suuta. Koska ilmanava jättää aina tuotteeseen reiän, se kannattaa sijoittaa poisleikattavaan kohtaan. [1]

Ilmakanava valmistetaan tavallisesti joko PTFE-muovista tai teräksestä. PTFE-muovia käytetään yleensä pienemmissä muoteissa, joissa ei tarvita pitkää ilmakanava-putkea, koska PTFE-putki saattaa taipua lämmityksen aikana. Teräsputki puolestaan kuumenee helpommin aiheuttaen paksumman muovikasauman putken ympärille. Filte-
rimateriaali putken sisällä on yleensä lasi- tai teräsvillaa. Ilmakanavan ulkopäähän voidaan lisätä ”T-pala” estämään jäähdytysveden suora roiskuminen putken sisälle. [1]

Paineesta voi olla myös hyötyä prosessoinnin tietyissä vaiheissa. Jäähdytysvaiheessa käytetty muotin sisäinen ylipaine auttaa pitämään muovia muottia vasten, jolloin jäähdytys on tehokkaampaa ja kutistuma pienempi. Kun sula muovi alkaa tiivistyä lämmitysvaiheessa, alipaineen käyttäminen muotin sisällä auttaa huokosten poistamisessa. Toisaalta myös ylipaine auttaa samassa vaiheessa pienentäen kuplien kokoa. Tämän tyyppinen paineen kontrollointi vaatii modernimpaa laitteistoa, koska painetta täytyy säädellä muotin pyöritysvarren sisään rakennetun kanaviston avulla. [3]

3 ROTAATIOVALUN RAAKA-AINEET

Polyolefiinit, varsinkin polyeteeni, hallitsevat rotaatiovaluteollisuuden raaka-aine valikoimaa. Polyolefiinit ovat edullisia ja niiden prosessointi on helppoa, koska ne pysyvät tarpeeksi stabiileina kauan kestävän lämmityksen ja jäähtymisen aikana. Polyolefiinit sopivat varsinkin erilaisten säiliöiden materiaaliksi, sillä ne kestävät hyvin kemikaaleja ja UV-säteilyä. Heikkoutena teknisiin muoveihin verrattuna voidaan mainita matala maksimikäyttölämpötila ja heikompi virumiskestävyys. [3]

Erilaisten polyeteenien osuus rotaatiovalussa käytetyistä materiaaleista on noin 85 %. Niistä eniten käytettyjä ovat PE-LLD, PE-HD, PE-LD ja PE-X. PVC-muovia käytetään noin 13 % ja muita selvästi vähemmän käytettyjä muoveja ovat PA, PC, PP sekä fluoropolymeerit. [3]

3.1 Polypropeenin käyttö rotaatiovalussa

Polypropeenia on käytetty monia vuosia rotaatiovalun raaka-aineena. Sitä käytetään paljon vähemmän verrattuna polyeteeneihin, koska polypropeenia on vaikeampi prosessoida, sillä on heikompi matalan lämpötilan iskulujuus ja se on herkkä ylikovettumiselle eli lämpöhajoamiselle. [1] Lämpöhajoaminen aiheuttaa polypropeenissa enemmän ketjun katkeiluja, kun taas polyeteenissä tapahtuu enemmän ristosilloittumista [2].

Polypropeenituotteen kiteisyysaste on yleensä 45 – 60 %. Siksi sen tiheys on pienempi verrattuna polyeteeniin, mutta PP on kuitenkin jäykempää. Polypropeenin nollaviskositeettiarvo on korkeampi, sulamispiste on korkeampi (165 °C), jännityssäröilynekesto on parempi, taivutus- ja vetolujuus on korkeampi, kutistuma on samaa luokkaa sekä UV-säteilynekesto on heikompi kuin polyeteenillä. [1]

Polypropeenin jauhatus vaatii kryogeenistä menetelmää tasalaatuisen jauheen saavuttamiseksi. Partikkeleista tulee tällöin teräväreunaisempia. [1]

3.2 Väriaineiden käyttö rotaatiovalussa

Muovituotteiden värjääminen on haastavaa, koska väripigmenttien täytyy kestää korkeita prosessointilämpötiloja. Rotaatiovalussa värjääminen on vaikeampaa kuin ruiskuvalussa, koska pigmentin pitää kestää korkeaa lämpötilaa paljon kauemmin. On olemassa vain 35 tunnettua rotaatiovaluun soveltuvaa pigmenttiä (paitsi PE-X:n tapauksessa vielä vähemmän), ja yli 100 ruiskuvaluun soveltuvaa pigmenttiä [1].

Rotaatiovalukappaleita värjätään yleisesti kahdella eri tavalla: väripigmentin kuiva- ja sulaseostuksella. Sulaseostuksessa pigmentti seostetaan muoviin granulointivaiheessa. Sulaseostus on tehokkaampi tapa värjätä muovi, koska pigmentti sekoittuu tasai-

semmin ja ominaisuudet pysyvät parempina kuin millään muulla värjäysmenetelmällä. Menetelmä on kuitenkin kalliimpi kuin kuivasekoitus. [3]

Kuivasekoitus on yleisin tapa värjätä rotaatiovalutuotteita. Pigmenttiä on kuitenkin hyvin vaikea homogenisoida muovin kanssa, ja pigmentti jääkin helposti muovipartikkelien pinnalle. Mekaaniset ominaisuudet, kuten murtovenymä, heikkenevät herkästi suhteessa käytetyn pigmentin määrään. Kaikkia lisäaineita ei pystytä sekoittamaan kuivasekoituksella, mutta esimerkiksi täyteaineiden ja antistaattisten aineiden sekoitus onnistuu. Joitakin lisäaineita, kuten UV-stabilaattoreita täytyy lisätä selvästi enemmän, jotta vastaava vaikutus saavutettaisiin sulaseostukseen verrattuna. Kuivasekoitus tehdään korkean intensiteetin sekoittimella, joka parhaimmillaan silottaa partikkelien pinnan kitkasta aiheutuvan lämmön avulla. [3]

Pigmenttejä on orgaanisia ja epäorgaanisia. Orgaanisia pigmenttejä on pääosin kahdenlaisia: azo-tyyppisiä ja polysyklisiä. Azo-tyyppisillä pigmenteillä saadaan värejä punaisesta keltaiseen, ja polysyklisillä saadaan melkein kaikki muut värit. Noki on myös yksi tärkeimmistä väriaineista, mutta se ei kuulu kumpaankaan edellä mainittuun luokkaan. Orgaaniset pigmentit ovat yleisesti kirkkaita ja läpikuultavia, ja niillä on kohdalainen lämmön- ja valonkestävyys. Niitä ei pidetä niin myrkyllisinä kuin joitain epäorgaanisia pigmenttejä. Orgaaniset pigmentit ovat kuitenkin vaikeammin sekoituvia, kalliimpia ja voivat vaihtaa väriä liiallisen lämmön ansiosta. Väri voi myös kulkeutua tai lähteä pois kappaleen pinnasta. Orgaaniset pigmentit ovat reaktiivisempia, mikä ilmenee varsinkin PE-X:n ristisilloittumisen yhteydessä. [3]

Epäorgaanisilla pigmenteillä on yleisesti paremmat ominaisuudet orgaanisiin verrattuna: niillä on hyvä lämmön- ja UV-säteilynkesto, ja ne sekoittuvat helposti. Epäorgaaniset pigmentit eivät kohtuullisesti käytettynä heikennä tuotteen iskulujuutta. Ne ovat myös halvempia, mutta niiden käyttö on rajoitettua mahdollisen myrkyllisyytensä vuoksi. [3]

3.3 Lisäaineiden käyttö rotaatiovalussa

Rotaatiovalutuotteisiin lisätään monia lisäaineita. Olennaisimpia niistä ovat antioksidantit, UV-stabilaattorit ja antistaattiset lisäaineet. Antioksidantit ovat erityisen tärkeitä rotaatiovalulla tehdyissä muovituotteissa, koska muovin pitää kestää prosessoinnin pitkää lämmitysjaksoa. Muotissa olevan kappaleen sisäpintaa uhkaavat hapettavat olosuhteet. Antioksidantit toimivat kahdella tavalla: toiset pysäyttävät ketjujen katkeilun, ja toiset reagoivat vetyperoksidien kanssa, joita hapettuminen synnyttää. Antioksidantteja ovat muun muassa estetyt fenolit, estetyt amiinit ja fosfiitit. [1]

UV-säteily pilkkoo nopeasti polymeeriketjuja, jos suoja-aineita ei käytetä. UV-säteilyn vaikutusta voidaan vähentää absorboimalla säteilyä (*UV absorbers*), heijastamalla säteilyä (*UV screeners*) ja pysäyttämällä vapaat radikaalit, jotka aiheuttavat ketjujen katkeilua (*UV scavengers*). Kahden prosentin annos nokea antaa riittävän UV-suojan mille tahansa muovituotteelle heijastamalla säteilyä. UV-stabilaattorit ja antioksidantit suojaavat vain polymeeriketjuja eivätkä esimerkiksi pigmenttejä. [1]

Antistaattisia lisäaineita käytetään prosessoinnissa ehkäisemään jauheen takertumista pintoihin ja kuivasekoitetun värin pyörteisyyttä lopputuotteessa [1]. Antistaattisia lisäaineita ovat muun muassa eläin- ja kasvisrasva. Niiden liiallinen konsentraatio kuitenkin johtaa pigmenttien kulkeutumiseen ja muotin sisäpintaan kerrostumiseen (*plate-out*). [3]

Muita lisäaineita ovat vahamaiset voiteluaineet, antimikrobiset aineet ja palonestoaineet. Mikrobit syövät lähinnä pienimolekyyllisiä muovin pehmittimiä ja voiteluaineita. Biosidin lisääminen polymeerin sekaan 0,6 – 1,0 % lisää vastustuskykyä kaikkia mikroorganismeja vastaan. [1]

4 RAAKA-AINEIDEN TÄRKEIMMÄT OMINAISUUDET

Rotaatiovaletulta kappaleelta vaaditaan mekaanisia ominaisuuksia, kuten isku- ja vetolujuutta sekä ympäristön- ja säänkestoa. Edellä mainittujen ominaisuuksien vaatimukset riippuvat tuotteen käyttökohteesta, joka määrittelee tuotteeseen kohdistuvat fysikaaliset ja kemialliset rasitteet.

Rotaatiovaluprosessissa puolestaan eniten merkitystä on raaka-aineen reologisilla ominaisuuksilla ja jauheen fyysisillä ominaisuuksilla. Jauheen pitää olla prosessoinnin onnistumisen kannalta oikean kokoista ja muotoista, ja raaka-aineella tulee olla sopiva sulaviskositeetti.

Tämän kappaleen lopuksi käsitellään vielä raaka-aineen polymeerikemian vaikutuksia prosessointiin ja lopputuotteeseen. Toisin sanoen kappaleessa kerrotaan, kuinka pelkkä polymeeriketjun rakenne vaikuttaa moniin tärkeisiin ominaisuuksiin.

4.1 Mekaaniset ominaisuudet

Hyvää iskulujuutta vaaditaan varsinkin matalissa käyttölämpötiloissa, jolloin muovit ovat hauraampia [1]. Pelkkä raskaan kappaleen siirtely voi aiheuttaa murtumia, jos sen iskulujuus on heikko.

Riittävä taivutus- ja vetolujuus riippuu tuotteen vaatimuksista. Polyeteenillä on suhteellisen matalat lujuusarvot ja korkea murtovenymä, mutta rakenteesta saa lujemman esimerkiksi paksummalla seinämävahvuudella, vahvikkeilla ja sopivalla muotoilulla. [1]

4.2 Ympäristön- ja säänkesto

Jännityssäröilynkesto (*Environmental Stress Crack Resistance, ESCR*) tarkoittaa materiaalin kykyä kestää pitkäaikaista altistumista jännityssäröilyaineille, kuten hapoille, saippuaille, alkoholeille, silikoneille ja hiilivedyille. Nämä kemikaalit heikentävät muovia kolmella tavalla: katkomalla polymeeriketjuja, pehmittämällä muovia ja erottamalla lähekkäisiä kiteisiä alueita. Jännityssäröily aiheuttaa muovin murtumisen normaalia matalammalla jännitystasolla. [1]

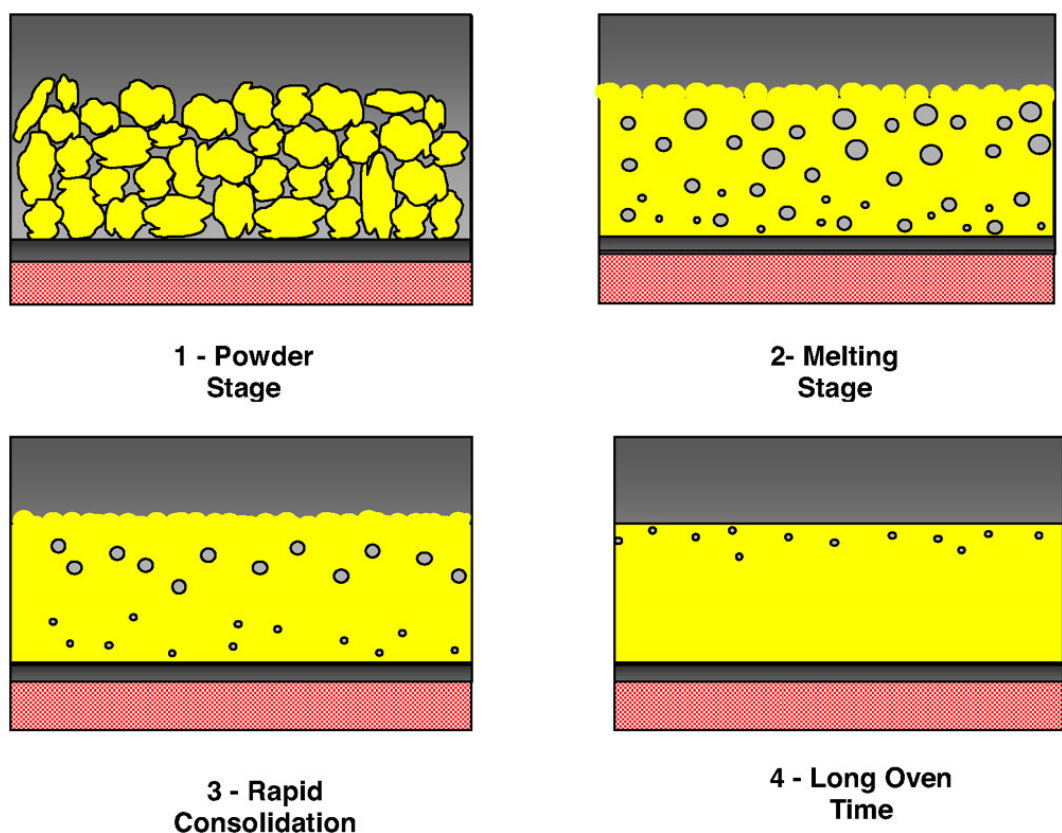
Useimmat muovit ovat herkkiä UV-säteilylle, eikä polyeteeni kuulu sitä parhaimmin kestäviin muoveihin. UV-säteilynkesto voidaan parantaa huomattavasti noella, bentsofenoneilla ja steerisesti estetyillä amiineilla. [3]

Termistä stabiilisuutta tarvitaan, koska muihin muovin prosessointimenetelmiin verrattuna rotaatiovalussa lämpöaltistus kestää kauan. Myös jauhatus altistaa polymeerit

lämpöhajoamiselle. Polyolefiineilla on luonnostaan hyvä terminen stabiilisuus, ja sitä voidaan vielä parantaa antioksidanteilla. [1]

4.3 Reologiset ominaisuudet

Jauheen yhteensulautumisesta on olemassa useita malleja. Yleisesti ottaen muottia lämmitettäessä muovijauhe takertuu ensin muotin pintaan, alkaa sulaa ja tiivistyy vähitellen homogeeniseksi massaksi (kuva 4.1.). Teoria partikkeliverkoston luhistumisesta (*Gross Network Collapse*) kuvaa osittain sintrautuneen partikkeliverkoston imeytymistä sulaan muoviin. Jos lämmitysnopeus on liian suuri, verkoston luhistuminen tapahtuu liian nopeasti, ja ilmakuplia jää enemmän sulan sekaan. [3]



Kuva 4.1. Jauheen sulaminen ja kuplien poistuminen neljässä vaiheessa: 1) jauhepartikkelit takertuvat muotin pintaan ja toisiinsa 2) partikkeliverkosto romahtaa, koska jauhe alkaa sulaa 3) sula tiivistyy, koska kuplat liukenevat sulaan 4) kaikki jauhe on sulanut, jolloin vapaasta pinnasta tulee tasainen [4].

Matala nollaviskositeetti eli viskositeetin arvo hyvin alhaisilla leikkausnopeuksilla on tärkeää, jotta muovi kostuttaisi kunnolla muotin pinnan ja sintrautuisi homogeeniseksi massaksi. Nollaviskositeetti arvo kuvaa hyvin muovin sulakäyttäytymistä, koska rotaatiovalussa sulaan ei kohdistu juurikaan leikkausvoimia. Siksi sulaindeksin mittaaminen ei aina anna oikeaa kuvaa muovin käyttäytymisestä. Tärkeää olisi, että viskositeetti laskisi matalaan arvoon mahdollisimman pian sulamisen jälkeen, jolloin lämmi-

tysaika olisi mahdollisimman lyhyt. Esimerkiksi PE-LLD sulaa niin, että viskositeetti laskee hitaasti, minkä ansiosta partikkelien väliin jää ilmaa. [1]

Korkean viskositeetin materiaalit vaativat pidemmän sykliajan ja mahdollisesti korkeamman prosessointilämpötilan. Korkea viskositeetti voi aiheuttaa huokoisuutta epätäydellisen sintrautumisen ansiosta. Myös korkea sulan viskoelastisuus johtaa hitaampaan yhteensulautumiseen. [1]

Kun raaka-aineella on tarpeeksi matala sulaviskositeetti, tuotteelle muodostuu sileä pinta. Liian matala viskositeetti voi kuitenkin johtaa sulan irtoamiseen muotin pinnasta prosessoinnin aikana. Raaka-aineen sopiva sulaindeksi-arvo on 2 – 8 g/10min. [1]

Kuplilla saattaa olla kriittinen maksimikoko (500 μm), joka hidastaa kuplien liukemista ja diffuusiota ympäröivään sulaan. Kuplan nostovoima on mitätön verrattuna sulan viskooseihin voimiin, jotka estävät kuplaa liikkumasta pintaan. Kaiken kaikkiaan kuplien poistumiseen vaikuttaa voimakkaasti muovin viskositeetti. [1]

4.4 Jauheen ominaisuudet

Muovijauheiden kiinteän tilan käyttäytymiseen pätevät aina samat lainalaisuudet riippumatta raaka-aineen laadusta. Jauheelta halutaan sopivaa partikkelikokoa ja -muotoa, oikeanlaista kokojakaumaa, suurta irtotiheyttä sekä hyvää kiinteän tilan virtausta. [1]

Pienipartikkelinen jauhe (alle 500 μm) lämpenee ja sulaa nopeasti korkean pinta-alan ansiosta. Pieniä partikkeleita tarvitaan yksityiskohtaisten muotojen tuottamiseen ja hyvään kuivavirtaukseen. Mitä pienempiä partikkeleita jauhetaan, sitä kalliimmaksi nousevat jauhamiskustannukset, sitä pölyisempää jauheesta tulee ja sitä suuremmaksi kasvaa muovin lämpöhajoamisen riski. Yli 500 μm partikkelit vaativat pidemmän lämmitysjajan, aiheuttavat enemmän huokoisuutta ja heikentävät tuotteen pinnanlaatua. [1]

Partikkelien muodot vaihtelevat pallomaisista neulasmaisiin. Kumpikaan näistä äärimuodoista ei kuitenkaan ole suotuista rotaatiovalun kannalta, vaan muodon pitäisi olla enemmänkin levymäinen ”kulmikas muna”. Pallomaiset partikkelit ovat huonoja, koska niiden keskinäinen kosketuspinta-ala jää pieneksi, eivätkä ne pakkaudu tiiviisti. Neulasmaiset partikkelit holvautuvat eli jäävät helposti huonoihin asentoihin ja aiheuttavat huokoisuutta. [3]

Levymäiset partikkelit lämpenevät pallomaisia nopeammin suuremman kosketuspinta-alansa ansiosta. Levymäisyys parantaa myös muotin pintaan takertumista. Kun muovi alkaa sulaa, on tärkeää että partikkelit takertuvat ensin muotin pintaan eivätkä toisiinsa. Tähän ilmiöön vaikuttaa ainakin raaka-aineen sulamislämpötila-alueen laajuus. Esimerkiksi polyeteenillä on suhteellisen leveä sulamislämpötila-alue, jolloin jauhe tarttuu ideaalisesti kerros kerrokselta muotin pintaan ja sintrautuu vasta sen jälkeen. [1]

Leveä partikkelikokojakauma on hyvä, koska jauhe virtaa silloin tasaisemmin ja muotin pintakuviointi toistuu tarkemmin tuotteeseen [1]. Hienojen ja karkeiden partikkelien sopivalla suhteella (pienempi kuin 3:1) jauhe pakkautuu tiiviimmin [3].

Irtotiheydellä (*bulk density*) tarkoitetaan vapaasti ja ilmastavasti asettuneen jauheen tiheyttä. Mitä lähempänä irtotiheysarvo on raaka-aineen ominaistiheysarvoa, sitä tiiviimmin partikkelit asettuvat. Suurempi irtotiheys johtaa parempaan yksityiskohtaisten muotojen täyttymiseen, lämmönsiirtymiseen ja homogeenisempaan sintrautumiseen.

Jauheen hyvä kuivavirtaus (*dry flow*) on tärkeää, jotta tuotteista tulisi tasapaksuisia. Huonosti virtaavan jauheen partikkelit takertuvat fyysisesti toisiinsa ja kasautuvat satunnaisiin alueisiin. Jotkut muotin kapeat ja ahtaat muodot voivat myös jäädä kokonaan täyttymättä. [1]

4.5 Muovin polymeerikemian vaikutukset prosessointiin ja lopputuotteeseen

Tässä kappaleessa käsitellään raaka-aineiden polymeerikemian eli polymeerien kemiallisen rakenteen vaikutusta fysikaalisiin ilmiöihin sekä prosessissa että lopputuotteessa. Suurin osa käsiteltävistä ilmiöistä on perusteltavissa polymeerin ketjun pituudella ja haaroittuneisuudella.

Muovin tiheys kuvaa sitä, kuinka tiiviisti molekyyliketjut ovat pakkautuneet. Tiiviisti pakkautuminen johtaa yleensä kiteytymiseen, mutta kiteytyminen vaatii myös suotuisan molekyyliketjun konfiguraation. PE-HD on suoraketjuista, ja kiteytyy siksi helposti hitaasti jäähdytettynä. Nopea jäähdytys johtaa aina matalampaan kiteisyysasteeseen ja tiheyteen. Korkea lopputuotteen kiteisyys nostaa lujuutta, jäykkyyttä, kovuutta, kutistumaa ja kemikaalien kestoa, mutta laskee sitkeyttä ja jännitys säröilynkestoa. [1]

Muovin kutistuman takia tiukkojen toleranssien toteuttaminen on hankalaa varsinkin isoilla kappaleilla. Kiteiset muovit kutistuvat eniten ja prosessoinnin pienet muutokset vaikuttavat kutistumaan herkästi. Materiaalin lisäksi myös lisäaineet, lämmitysohjelma, seinämän paksuus ja muotin sisäinen paine vaikuttavat kutistumaan. Taulukossa 4.1. on esillä eri muovien kutistumisarvoja. [1]

Taulukko 4.1. Rotaatiovalumateriaalien kutistumat (lopputuotteen mitat verrattuna muotin mittoihin) [1].

Materiaali	Kutistuma (%)
PE-LD	1,5 – 2,0
PE-LLD	2,0 – 2,75
PE-LLD + 30 % GF	0,5
PE-HD	2,5 – 3,5
PE-X	2,0 – 3,0
PP	1,0 – 2,5
PA 6	1,5 – 2,5
ABS	0,3 – 0,6
PC	0,5 – 1,0
PS	0,2 – 0,7

Viskositeetin laskiessa sulan muovin liikkuvuus paranee muotissa, jolloin muotin pinta kopioituu tarkemmin tuotteeseen. Matala viskositeetti kuitenkin heikentää sitkeyttä, säänkestoa ja jännityssäröilynkestoa. [1]

Molekyyli­massajakauma kuvaa eripituisten polymeeriketjujen suhteellista osuutta muovissa. Kapean jakauman muovissa on suhteellisen paljon samanpituisia polymeeriketjuja. Kapean molekyylimassajakauman muovia on helpompi prosessoida, koska silloin muovin käyttäytyminen tunnetaan paremmin. Leveä jakauma johtaa heikompaan iskunkestävyyteen, jännityssäröilynkestävyyteen ja korkeampaan sulalujuuteen. [1]

Kun haaroittuneen polymeeriketjun sivuketjujen pituus kasvaa, paranevat vetolujuus, iskusitkeys, jännityssäröilynkesto ja prosessoitavuus laajemman prosessointi­ikkunan kannalta [1]. Jännityssäröilynkesto ilmeisesti paranee haarautuneisuudesta johtuvan tiheyden pienenemisen ansiosta. Toisaalta Nugent [1] kertoo, että lineaarisilla polymeereillä olisi parempi jännityssäröilynkesto kuin korkeasti haaroittuneilla.

Jännityssäröilyyn vaikuttavat hyvin monet tekijät. Moolimassan kasvu parantaa jännityssäröilynkestoa, koska ketjun piteneminen ainakin nostaa viskositeettia kietoutumisen myötä. Värien kuivasekoitus heikentää jännityssäröilynkestoa, mutta värien ja muiden lisäaineiden sulaseostuksen ei ole kuitenkaan todettu heikentävän sitä. PE-X:n ris­tilloittuneisuus parantaa jännityssäröilynkestoa, koska ketjujen liukuminen on es­tyneempää. [1] Myös pienemmät kiteet, kapeampi molekyylimassajakauma ja vähäi­sempi orientaatio parantavat jännityssäröilynkestoa [3].

5 OMINAISUUKSIEN MITTAAMINEN

Tuotteen ominaisuuksien mittaaminen on yhtä tärkeää kuin käytettävän muovijauheen ominaisuuksien mittaaminen. Jauhaminen määrittää jauheen ominaisuudet, kun taas jauheen muoto, raaka-aine ja prosessointi määrittävät tuotteen ominaisuudet.

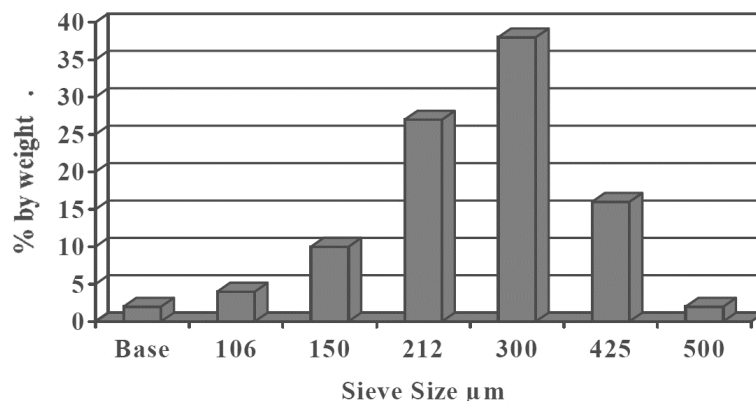
Kun jauheesta ja siitä tehdystä tuotteesta analysoidaan samaa ominaisuutta, kuten sulaindeksiä, saadaan selville prosessoinnin vaikutus muoviraaka-aineeseen. Pahimmassa tapauksessa prosessointi aiheuttaa muovin lämpöhajoamista, joka heikentää muovin ominaisuuksia.

5.1 Jauheen ominaisuuksien mittaaminen

Jauhepartikkelin tiheys voidaan määrittää esimerkiksi ASTM D-1505-standardin mukaisella tiheyskolonnilla. Polyeteenin ja -propeenin mittaamisessa kolonni täytetään alkoholin ja veden seoksella, jolloin tiheys kasvaa pinnalta pohjalle mentäessä. Kolonniin pudotettu partikkeli asettuu ajan kanssa tietylle korkeudelle, jolloin tiheys voidaan lukea kolonnin kyljessä olevan asteikon ja seassa kelluvien kalibroitujen lasikuulien avulla. [1]

Partikkelin muotoa voidaan analysoida mikroskoopilla ja BET-analyysillä. Mikroskoopilla nähdään, onko partikkeleissa esimerkiksi haitallisia häntiä. BET-analyysi määrittää jauheen ominaispinta-alan.

Partikkelikokojakauma voidaan mitata sihtipakalla. Siivilät pinotaan tiheysjärjestyksessä tihein siivilä alimmaisena. Jauhenäyte kaadetaan ylimpään siivilään, jonka jälkeen sihtipakkaa ravistellaan tarpeeksi kauan (esimerkiksi 10 minuuttia). Lopuksi jokaisen siivilän sisältämä jauhe punnitaan, ja saadaan jakauma (kuva 5.1.). Jakaumasta voi tulla virheellinen, jos partikkelit ovat neulasmaisia, niissä on häntiä tai ne ovat staattisesti varautuneita. [1]



Kuva 5.1. Tyypillinen polyeteenijauheen partikkelikokojakauma [4].

Jauheen kuivavirtausta analysoidaan suppilon avulla. Hyvä jauhe virtaa sulavasti ja nopeasti suppilon läpi, huonosti jauhettu jauhe taas ei välttämättä virtaa ollenkaan. Suositeltu virtausaika 100 g näytteelle on 25 – 32 sekuntia. [1]

Irtotiheys (bulkkitiheys) saadaan, kun tietynkokoinen sylinteri kaadetaan suppilolla täyteen jauhetta, pinta pyyhkäistään varovaisesti tasaiseksi ja sylinteri punnitaan. Irtotiheyden arvo on aina pienempi kuin muovin ominaistiheys, ja niiden suhteesta saadaan laskettua pakkausosuus. [1]

5.2 Tuotteen ominaisuuksien mittaaminen

Materiaalien viskoosisuutta voidaan vertailla sulaindeksi-arvoilla. ASTM D-1238-standardin mukaisella laitteistolla määritetään, kuinka paljon sulaa virtaa kapillaarin läpi kymmenessä minuutissa. Korkea sulaindeksi kuvaa matalaa viskositeettia. Sulaindeksilaitteella ei kuitenkaan saada tarkkaa kuvausta viskositeetista leikkausnopeuden suhteen, joten nollaviskositeettiarvoa ei voida määrittää. Tarkempaa viskositeettidataa saadaan sen sijaan rotaatioreometrillä. Myös molekyylimassajakauma voidaan määrittää rotaatioreometrillä. [1]

Jännityssäröilynkestoa voidaan mitata kahdella menetelmällä: vakimuodonmuutos- tai vakiokuormatestillä. Molemmissa menetelmissä näyte pidetään upotettuna teollisuuskemikaaliliuoksessa (Igepal), ja jännityssäröilyn muodostumista ajan funktiona seurataan. Vakiokuormatesti kuvaa realistisemmin rotaatiovalettujen kappaleiden, varsinkin säiliöiden olosuhteita. [1]

Mekaanista kestävyyttä mitataan veto- ja iskukokeella. Iskulujuutta testataan yleensä Izod- tai Charpy-testillä. Niissä isketään koekappaletta heilurilla eri lämpötiloissa, jolloin saadaan selville murtumiseen kuluva energia ja haurastumislämpötila.

Rotaatiovalussa on vaarana, että muotin sisäisen ilman kanssa kosketuksissa olevan kappaleen sisäpinta lämpöhajoaa liian korkeassa lämpötilassa. Lämpöhajonnut sisäpinta heikentää koko kappaleen ominaisuuksia merkittävästi. Lämpöhajoaminen voidaan todeta esimerkiksi polarisaatiomikroskoopilla, jonka avulla nähdään muovin kiteisyys. Lämpöhajonneen kappaleen sisäpinnassa on joko muita pienempiä kiteitä tai niitä ei ole ollenkaan. Lämpöhajoaminen laskee myös sulaindeksi-arvoa. [1]

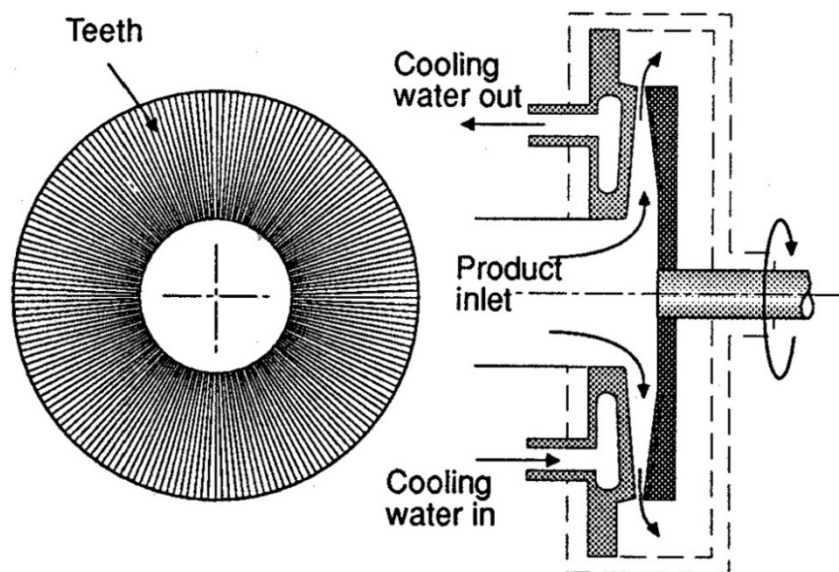
6 RAAKA-AINEIDEN JAUHATUS

Raaka-aineet pitää jauhaa, jotta raaka-aine pakkautuisi tiiviisti muotin pintaan. Tällöin lämmön johtuminen muotista raaka-aineeseen on tehokasta. Tarpeeksi hieno jauhe (alle 500 μm) virtaa muotissa hyvin ja peittää kunnolla pienimmätkin yksityiskohdat. [1]

Nykyään jauhamisella yritetään parantaa jauhetta siten, että tuottavuus kasvaisi, pinnanlaatu paranisi ja valmistusaika lyhenisi [3]. Tässä kappaleessa käsitellään olennaisimpia asioita jauhatuslaitteistosta ja eri jauhatusparametrien vaikutuksia jauheen laatuun.

6.1 Jauhatusmenetelmät ja -laitteistot

Polymeerejä voidaan jauhaa muun muassa ekstruuderijauhimella, valssijauhimella ja kuulamyllyllä, mutta rotaatiovalujauheen valmistamiseen käytetään selvästi eniten kiekkomyllyä. Kiekkomyllyssä on kaksi vastakkaista kiekkoa (kuva 6.1.), joista toinen pyörii ja toinen on paikallaan. Molempien pinnalla on säteittäisesti terähampaita. Kiekkojen väliin syötetään raaka-aine pelletteinä paikallaan olevan kiekon keskiön kautta. Pelletit ohjautuvat kiekkojen reunoja kohti keskipakoisvoiman ansiosta ja ne murskautuvat, koska kiekkojen välissä oleva rako kapenee reunaa kohti mentäessä. Riittävän pienet partikkelit mahtuvat kiekkojen kapeimmasta välistä. Vakuumi kuljettaa jauheen syklooniin, joka erottaa jauheesta pölyn. Jäljelle jäänyt jauhe vielä siivilöidään siten, että liian isot partikkelit palautetaan takaisin jauhattavaksi. [1]



Kuva 6.1. Kiekkomyllyn kiekot edestä ja sivulta [4].

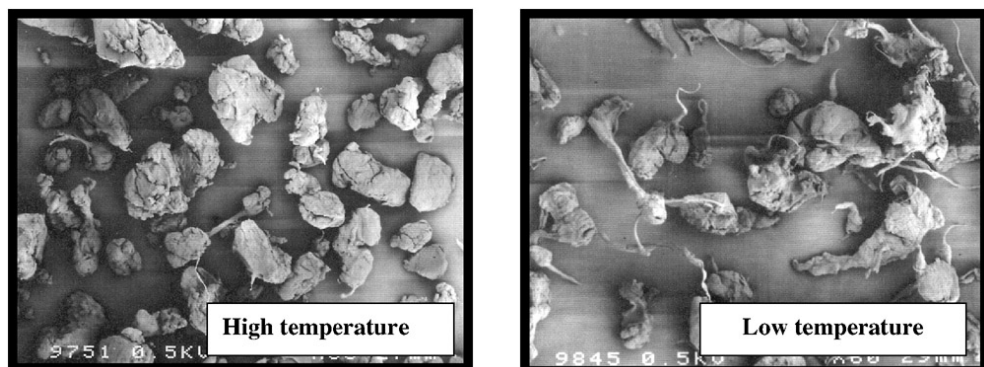
Kiekot kuumenevat käytössä ja niitä täytyy jäähdyttää, jotta jauhattava muovi ei pehmene liikaa. Paikallaan olevaa kiekkoa jäähdytetään vesikanaviston avulla, ja pyörivä kiekko jäähtyy oman pyörimisensä ansiosta. [3]

6.2 Jauhatusprosessin parametrit ja niiden hallinta

Jauhatusprosessin laatuun vaikuttaa pääasiassa kolme tekijää: jauhinkiekkojen välinen etäisyys, terähampaat ja lämpötila. Muita tekijöitä ovat muun muassa materiaalin syöttönopeus, kiekon pyörimisnopeus ja kosteus. [3]

Jauhinkiekkojen raon koolla pystytään merkittävästi vaikuttamaan partikkelin kokoon ja jakaumaan. Paikallaan olevaa kiekkoa voidaan siirrellä, jolloin raon koko muuttuu. Pienempi väli tuottaa pienempiä partikkeleja, mutta samalla lämmöntuotto kasvaa. Välin optimiarvo on yleensä 0,35 – 0,45 mm, koska silloin saadaan noin 305 µm partikkeleja, joilla on parhaimmat irtotiheys- ja kuivavirtausarvot [1] [3]. Välin suurentaminen kasvattaa partikkelikokoa ja hidastaa materiaalin läpäisyä nopeutta, koska liian suurten, uudelleen jauhettavien partikkelien osuus kasvaa. Välin optimointiin vaikuttavat muun muassa käytettävien pellettien koko, materiaalin sitkeys ja haluttu läpäisy nopeus. [1]

Terien määrä ja kunto vaikuttavat myös partikkelikokoon. 480-hampaisella teräkielekolla saadaan pienempiä partikkeleja kuin 360-hampaisella. Hampaiden tiheys vaikuttaa leikkautuneen materiaalin määrään siten, että harvemmassa olevat hampaat leikkaavat materiaalia vähemmän, jolloin partikkelit jäävät suuremmiksi. Terävät hampaat leikkaavat materiaalia puhtaammin, mutta tylsemät hampaat tuottavat hienompia partikkeleja leveämmällä jakaumalla suuremman lämmöntuoton ansiosta. [1]



Kuva 6.2. Jauhamlämpötilan vaikutus saman materiaalin partikkelimuotoon [4].

Jauhamlämpötila vaikuttaa jauhamisen stabiilisuuteen ja jauheen laatuun. Liian kuuma lämpötila sulattaa muovin, mikä voi johtaa myllyn tukkeutumiseen. Tarpeeksi lämmin prosessi kuitenkin ”kiillottaa” partikkelit jauhamisvaiheen jälkeen (kuva 6.2.) eli partikkelin pinnan epätasaisuudet, kuten hännät, vetäytyvät partikkeliin. Tämä parantaa jauheen irtotiheyttä ja kuivavirtaavuutta. Prosessilämpötila on usein 90 – 100 °C. Myös rauhallinen jäähdytysnopeus parantaa jauheen laatua lähinnä rakenteen relaxoitumisen ansiosta. [1]

7 KIERRÄTYSRAAKA-AINEET ROTAATIOVALUSSA

Kertaalleen käytettyä polyeteeniä pitäisi olla paljon saatavilla verrattuna muihin muoveihin, jotka pienen määränsä takia joutuvat helpommin kaatopaikalle. Rotaatiovalajat pystyvät kuitenkin yleensä käyttämään vain rotaatiovalutuotteita kierrätysmateriaalina, koska niissä on sopiva määrä rotaatiovaluun tarvittavia lisäaineita. [1]

Kierrätysraaka-aineet voidaan jakaa kuluttajilta (*post-consumer regrind*) ja teollisuudesta (*post-industry regrind*) peräisin oleviin muoveihin. Kuluttajilta peräisin olevat kierrätysmuovit tarkoittavat valmiita tuotteita, jotka ovat täyttäneet tehtävänsä kuluttajien käytössä. Teollisuudesta peräisin olevat kierrätysmuovit eivät ole koskaan päätyneet myyntiin, vaan ne ovat yleensä prosessointijätettä. Rotaatiovalussa on hankalaa käyttää kuluttajilta peräisin olevia muoveja, eivätkä kaikki teollisuudesta peräisin olevat muovitkaan ole käyttökelpoisia. [1]

7.1 Raaka-aineiden vaatimukset

Kierrätysmateriaalin historia tulee selvittää ennen sen uudelleenkäyttöä. On tärkeää tietää, kuinka monta kertaa materiaalia on prosessoitu ja mikä on sen tiheys ja sulaindeksi-arvo. Lämpöhajonnutta muovia ei pidä käyttää uudelleen, koska se vaikuttaa heikentävästi tuotteen ominaisuuksiin. Kierrätysmuovista valmistetun tuotteen fysikaaliset ominaisuudet heikkenevät aina jonkin verran. [1]

Rotaatiovalutuotteesta tulee hyvä, jos se valmistetaan kokonaan saman lähteen rotaatiouusioista, koska koko raaka-aineella on silloin sama lämpöhistoria ja kiteisyysaste. Jauheiden kuivasekoituksella omasta tuotannosta syntyvää kierrätysmateriaalia voidaan lisätä korkeintaan 10 painoprosenttia neitseelliseen materiaaliin. Eri lähteistä olevien jauheiden kuivasekoitusta ei suositella. [1]

Kierrätysmuovin sulasekoittaminen neitseelliseen muoviin on järkevämpää kuin kuivasekoittaminen silloin, kun halutaan sekoittaa keskenään liian erilaisia ja kuluttajilta peräisin olevia materiaaleja. Materiaalien tiheyden ja sulaindeksi-arvon täytyy olla tarpeeksi lähellä toisiaan, jotta täydellinen yhteensulautuminen olisi mahdollista. Tiheyden arvot saavat poiketa toisistaan $0,005 \text{ g/cm}^3$, ja sulaindeksien arvot $0,5 \text{ g/10min}$. [1]

7.2 Raaka-aineiden esikäsittelyt

Kierrätysmateriaali rouhitaan yleensä lastuiksi. Nämä lastut voidaan joko jauhaa suoraan tai sulaseostaa eli granuloida ekstruuderilla ja vasta sen jälkeen jauhaa granulaatit. Suoraan jauhaminen on halvin tapa käyttää materiaali uudelleen, mutta lastujen jauhaminen on granulaatteihin verrattuna hitaampaa ja jauheen laatu voi jäädä huonommaksi. Kuivasekoittamalla jauhe neutraalisen kanssa saadaan parhaimmat fysikaaliset ominaisuudet tuotteelle, kun käytettävä kierrätysmuovi on yhdestä lähteestä ja sillä on vain yksi lämpöhistoria. [1]

Sulaseostamista suositellaan, kun kierrätysmateriaalia on sulaprosessoitu enemmän kuin kerran. Vain sulasekoituksella voidaan tehokkaasti ja tasaisesti lisätä kierrätysmateriaaliin antioksidantteja ja UV-stabilaattoreita. [1]

Muovin sulatusprosessit vähentävät muovissa olevien antioksidanttien ja UV-stabilaattorien määrää. Kahden sulaprosessoinnin jälkeen kierrätetyssä rotaatioalumuovissa on vielä sen verran paljon antioksidantteja ja UV-stabilaattoreita jäljellä, että sitä voidaan suoraan prosessoida uudelleen. Muissa kuin rotaatioalumuoveissa ei kuitenkaan ole tarpeeksi antioksidantteja eikä UV-stabilaattoreita edes yhden lämpöhistorian jälkeen. Tällöin kierrätysmuoviin tulee lisätä kyseisiä suoja-aineita sulaseostamalla. Kuivasekoituksella voidaan lisätä vain hieman antioksidantteja, eikä UV-stabilaattorien lisäys paranna UV-suojaa merkittävästi. [1] Minkä tahansa muovituotteen kierrätettävyyttä voitaisiin siis parantaa käyttämällä tarpeeksi suurta antioksidanttien ja UV-stabilaattorien määrää jo ensimmäisessä prosessoinnissa.

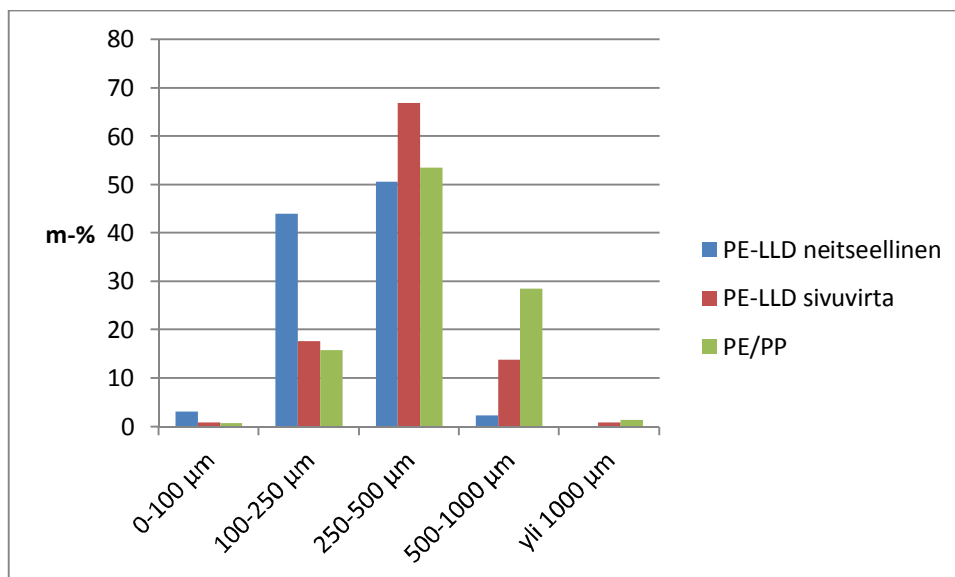
8 TUTKIMUS KOLMESTA RAAKA-AINEESTA

Raaka-aineiden karakterisointitestit tehtiin neutseelliselle rotaatiovaluun tarkoitetulle PE-LLD-jauheelle ja tuotannon sivuvirrälle samasta materiaalista. Lisäksi testattiin kierätysmuovia, joka koostui elintarvikepakkauksista peräisin olevasta PE-HD- ja PP-muovirouheesta. PE-LLD-sivuvirtamateriaali jauhettiin jauheeksi Suomen Käyttömuovissa ja PE/PP-rouhe jauhettiin Molokilla.

Raaka-aineiden jauheille tehtiin partikkelikokojakauma-, kuivavirtaus- ja irtotiheystestit. Lisäksi niistä otettiin mikroskooppikuvat. Jauheista ruiskuvalettiin koesauvat, ja niiden avulla määritettiin materiaalien mekaaniset ominaisuudet ja sulakäyttäytyminen.

8.1 Jauheiden testaus

Partikkelikokojakauma mitattiin viisiosaisella sihtipakalla. Pohjimmaisesta pannusta lisäksi sihtipakka koostui 100 µm, 250 µm, 500 µm ja 1000 µm reikäkoon läviköistä. Jauhetta käytettiin sihtauksissa 40 – 60 g. Sihtipakan osat punnittiin ja liitettiin yhteen, jonka jälkeen jauhe kaadettiin päällimmäiseen lävikkoon. Sihtipakka asetettiin täristinlaitteeseen noin 15 minuutin ajaksi. Lopuksi sihtipakan osat punnittiin uudelleen jauheen kanssa ja ne puhdistettiin.



Kuva 8.1. Partikkelikokojakaumat.

Kuvassa 8.1. on vertailtu jauheiden suhteellista jakautumista viiteen kokoluokkaan. PE/PP-jauheessa on keskimäärin hieman isompia partikkeleja ja neitseellisessä PE-LLD-jauheessa hieman pienempiä partikkeleja kuin PE-LLD-sivuvirrassa.

Kuivavirtausmittaukset tehtiin Association of Rotational Molders (ARM) International ohjeiden [5] mukaisella suppilolla ja testimenetelmällä, joka perustuu standardeihin ASTM D1895-96 ja ISO R60. Kuvan 8.2. kuivavirtaussuppilo valmistettiin Materiaaliopin laitoksen raskaassa laboratoriossa.



Kuva 8.2. Kuivavirtaussuppilo.

Kuivavirtausaika mitattiin sekuntikellolla valuttamalla 100 g jauhetta suppilon läpi. Keskiarvon laskin kolmen toistomittauksen perusteella. Taulukon 8.1. tuloksista nähdään, että PE/PP-jauhe virtasi parhaiten ja PE-LLD-sivuvirta huonoinen.

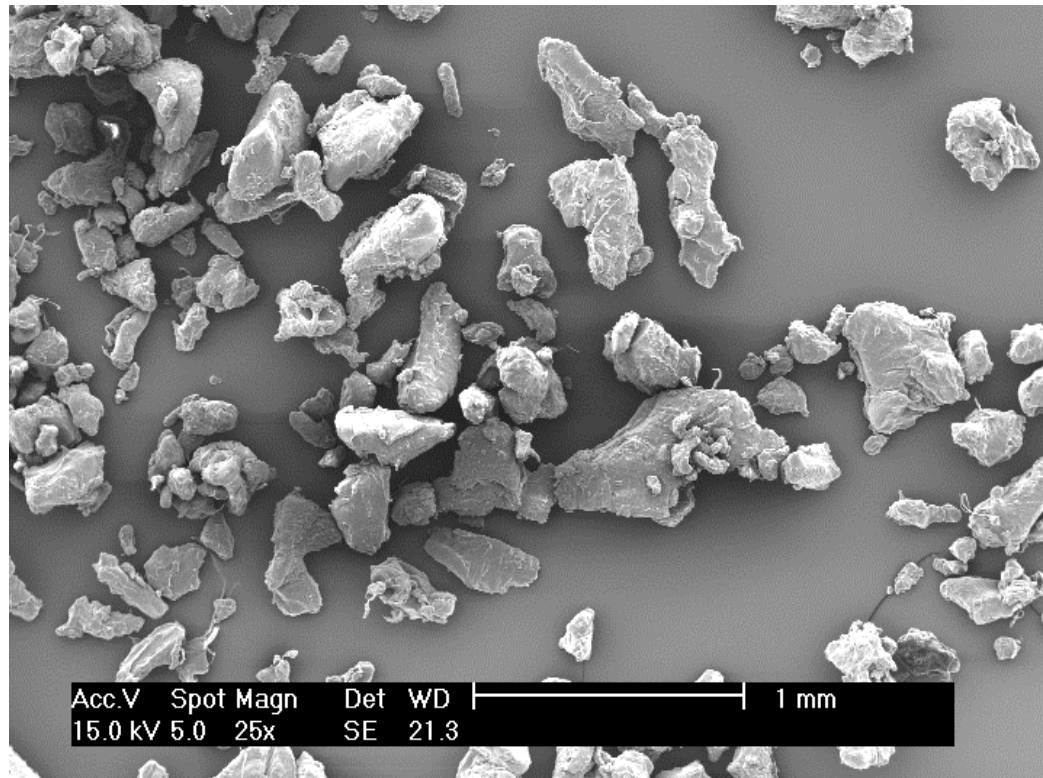
Taulukko 8.1. Kuivavirtausaikojen ja irtotiheyksien arvot.

	PE-LLD neits.	PE-LLD sivuv.	PE/PP
Kuivavirtausaika [s]	20,3	Ei virrannut	19,2
Irtotiheys [g/dm³]	389	293	365

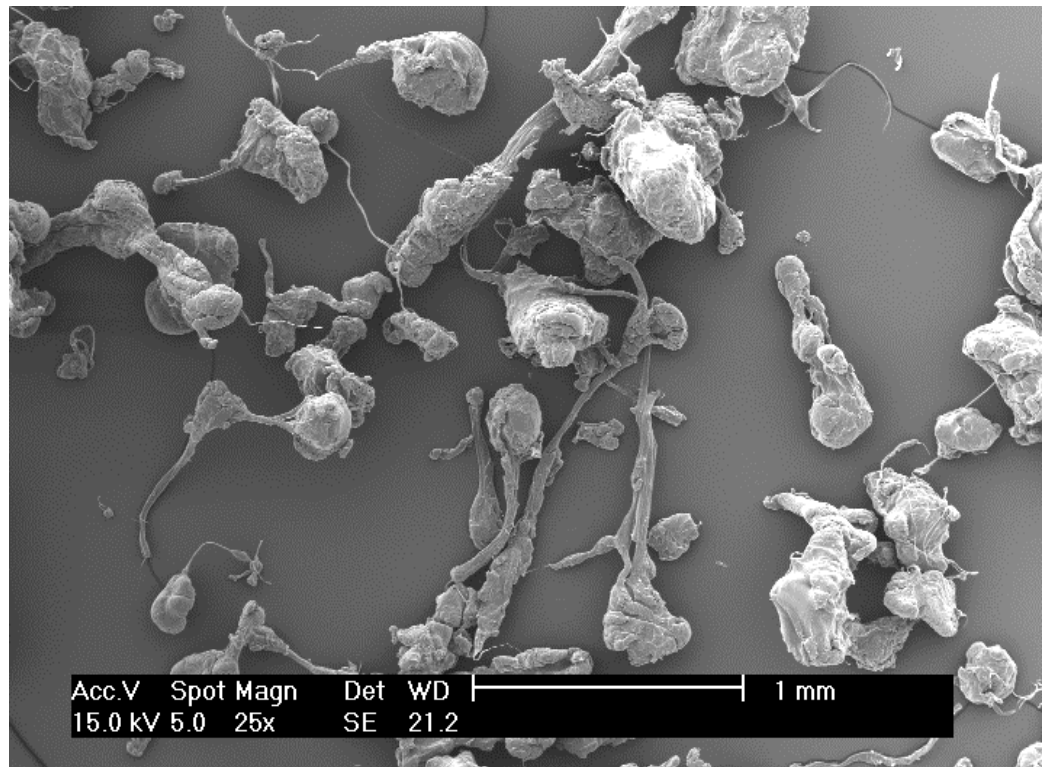
Irtotiheystesti tehtiin myös kuivavirtaussuppilolla ja 76 ml sylinterimäisellä muoviasialla. Testissä jauhetta valutetaan muoviasiaan ja siinä oleva jauhe punnitaan. Jauhetta käytettiin vain alle 50 g eli sen verran, että muoviasia täyttyi kukkuralleen. Etäisyys suppilon alareunasta muoviasian pohjaan oli 10 cm. Huomasin korkeammalta valutetun jauheen pakkautuvan hieman tiiviimmin muoviasiaan. Pakkautumista tapahtuu

mahdollisesti myös silloin, jos jauhetta käytetään selvästi enemmän kuin muoviasiaan mahtuu.

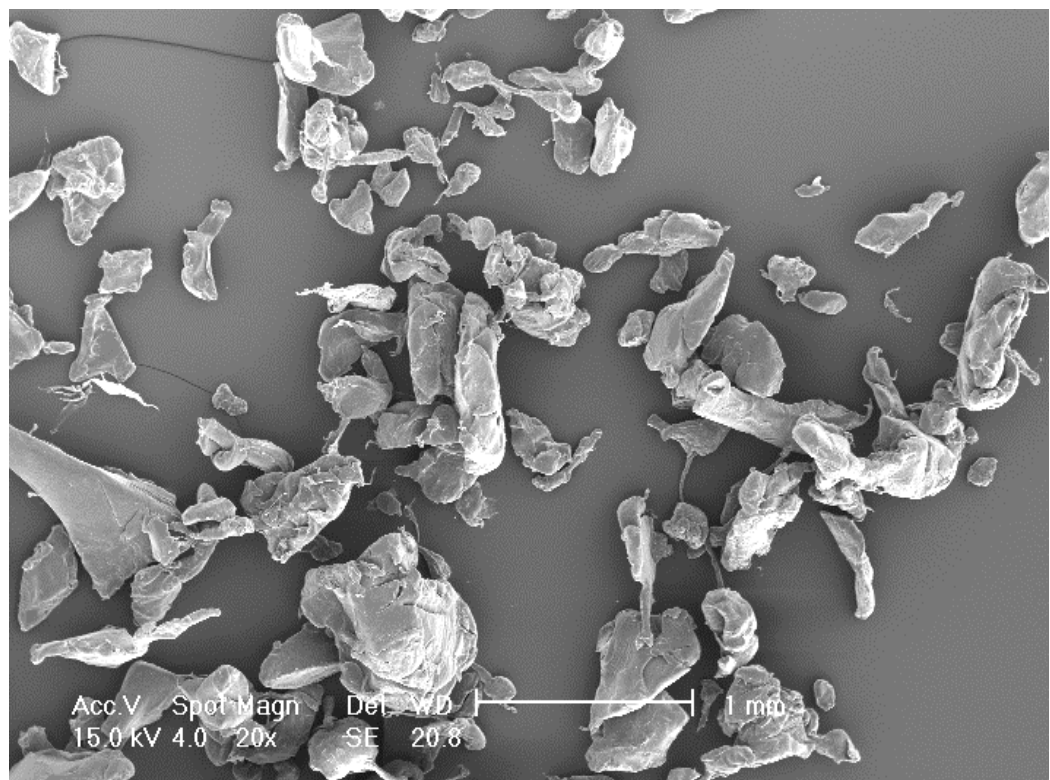
Taulukon 8.1. tuloksista nähdään neitseellisen PE-LLD-jauheen pakkautuneen tiiveimmin, koska jauhepartikkelit olivat keskimäärin muita pienempiä. Partikkeleja nähdään tarkemmin SEM (*Scanning Electron Microscope*)-kuvilla 8.3. – 8.5.



Kuva 8.3. Neitseellinen PE-LLD-jauhe.



Kuva 8.4. PE-LLD-sivuvirta.



Kuva 8.5. PE/PP-jauhe.

Vertailemalla jauheista otettuja SEM-kuvia nähdään, että PE-LLD-sivuvirtajauheessa partikkeleilla on häntiä. Kuten kappaleessa 6.2 todetaan, liian matala jauhatuslämpötila jättää partikkeleihin näitä jauheen virtausta vaikeuttavia häntiä.

8.2 Koesauvojen testaus

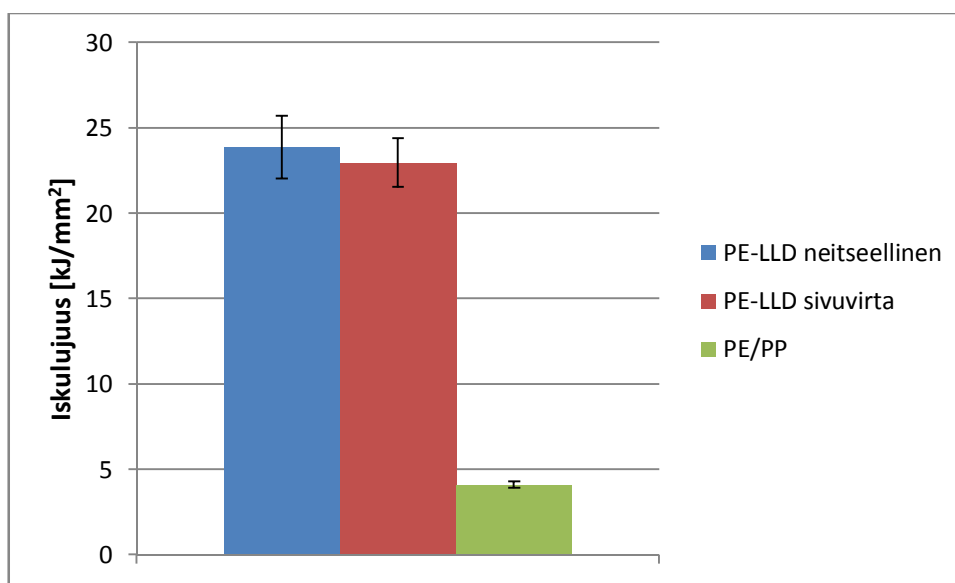
Raaka-aineista ruiskuvalettiin koesauvat materiaalien mekaanista testausta varten. Ruis-kuvalupöytäkirja on liitteessä 1. Myös sulakäyttäytyminen testattiin koesauvojen avulla, vaikka testit olisi voitu tehdä jauheellekin, mutta PE/PP-jauheen komponentit ovat sekoittuneet paremmin koesauvoissa.

Mekaaniset testaukset tehtiin charpy-iskuvasaralla ja vetokoneella. Sulakäyttäytymistä tutkittiin rotaatioreometrillä ja DSC (Differential Scanning Calorimetry)-laitteistolla.

8.2.1 Mekaaninen testaus

Iskulujuus mitattiin charpy-iskuvasaralla. Lovetut koesauvat leikattiin ruiskuvaletuista vetokoesauvoista. Jokaiselle materiaalille tehtiin kymmenen koekappaleen iskut huoneen lämpötilassa, ja tuloksista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta (kuva 8.6. ja taulukko 8.2.).

PE/PP-koesauvoja lovettaessa ilmeni, että sauvoista oli tullut hyvin liukkaita. Tämä saattaa johtua esimerkiksi siitä, että PE absorboi elintarvikkeista pienimolekyylisiä yhdisteitä, kuten aromeja. PP:n ei pitäisi olla luonnostaan liukkaampaa kuin PE-LD. Useammassa lähteessä ilmoitettu kitkakerroin on molemmilla lähes sama tai PP:llä jopa suurempi kuin PE:llä. [6]



Kuva 8.6. Iskulujuudet keskihajonnan kanssa.

Taulukko 8.2. Iskulujuusarvot.

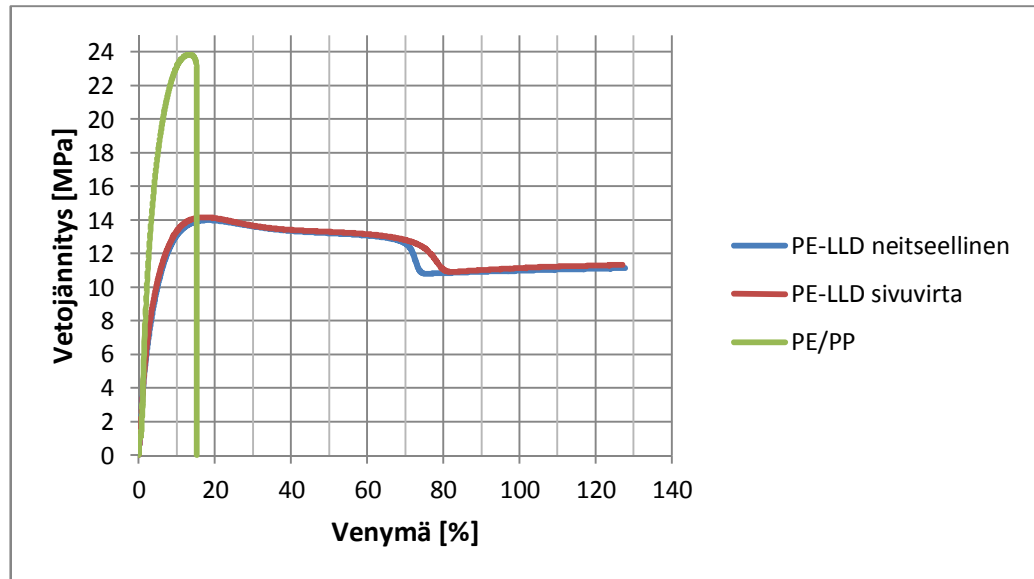
	PE-LLD neits.	PE-LLD sivuv.	PE/PP
Iskulujuus [kJ/mm ²]	23,9	23,0	4,1
Keskihajonta	1,9	1,4	0,2



Kuva 8.7. Isketyt koekappaleet: PE-LLD-sivuvirta (ylempi) ja PE/PP.

Koekappaleista PE-LLD-materiaalit murtuivat kaikki saranamaisesti, eli loven taustapuolen pintanahka jäi pitämään koekappaletta yhtenäisenä (kuva 8.7.). PE/PP-materiaalista kaksi murtui saranamaisesti ja loput täydellisesti. Tuloksien perusteella PE-LLD-sivuvirran iskulujuus ei ole merkittävästi tai ollenkaan kärsinyt, ja PE/PP-seos on luontaisesti hauraampaa kuin PE-LLD.

Vetokokeilla mitattiin koesauvojen kimmomoduli, myötölujuus ja myötövenymä. Vetonopeus kimmomodulin määrittämisen aikana (vetokokeen alussa) oli 0,5 mm/min ja sen jälkeen 50 mm/min. Jokaiselle materiaalille tehtiin viiden koekappaleen vedot (kuva 8.8.) huoneen lämpötilassa, ja tuloksista laskettiin keskiarvo edellä mainituille arvoille (taulukko 8.3.).



Kuva 8.8. Vetokoekäyrät.

Taulukko 8.3. Vetokokeiden tulokset.

	PE-LLD neits.	PE-LLD sivuv.	PE/PP
Kimmomoduli [GPa]	0,42	0,42	0,95
Myötölujuus [MPa]	14	14	24
Myötövenymä [%]	18	17	12



Kuva 8.9. Vedetty PE-LLD-sivuvirran vetosauva.



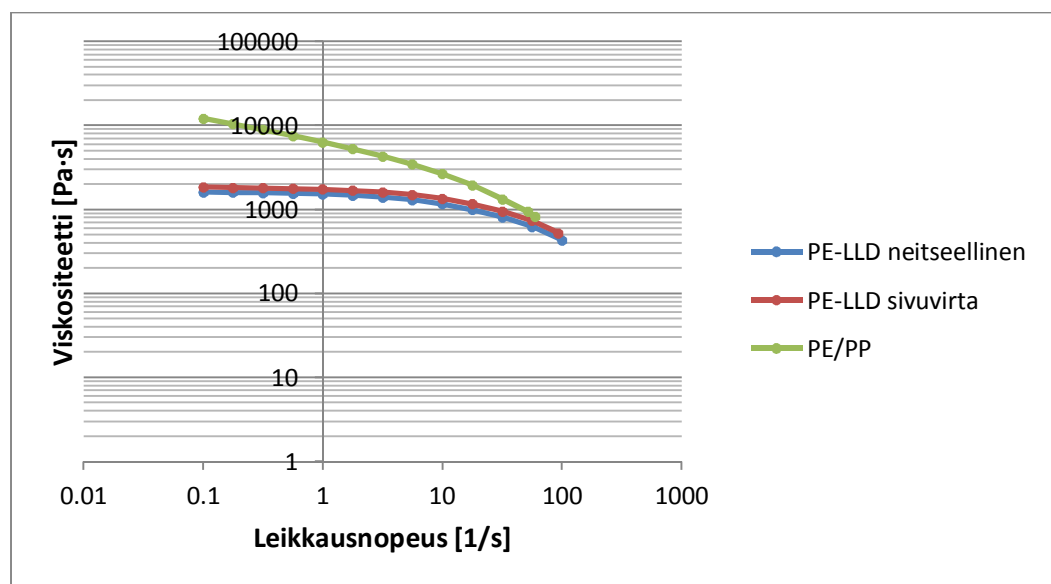
Kuva 8.10. Vedossa murtunut PE/PP-materiaalin vetosauva.

PE-LLD-materiaalin vetosauvat eivät murtuneet testatulla vetovälillä (kuva 8.9). PE/PP taas murtui aina noin 14 % venymällä sisäisen ilmataskun kohdalta (kuva 8.10.), joten paremmin ruiskuvaletulla sauvalla lujuus olisi suurempi. Tulosten perusteella PE-LLD-sivuvirran vetolujuus ei ole merkittävästi tai ollenkaan kärsinyt, ja PE/PP-seos on vedossa hauraampi ja jäykempi kuin PE-LLD.

8.2.2 Sulakäyttötymisen selvitys

Raaka-aineiden viskositeetit mitattiin rotaatioreometrillä leikkausnopeuksilla 0,1 – 100 1/s. Mittapäinä käytettiin kartio-levy-geometriaa, ja koesauvoista leikattiin mittapäiden väliin sopiva pala vannesahalla. Mittausolosuhteiksi valittiin 170 °C ja ilma-atmosfääri Biolanin prosessiolosuhteiden perusteella. Rotaatiovalussa sulan muovin leikkausnopeudet ovat hyvin pieniä, joten viskositeettimittausten tuloksia on syytä tarkastella alimmilla leikkausnopeuden arvoilla.

Viskositeetikäyristä (kuva 8.11.) ja -tuloksista (taulukko 8.4.) nähdään, että PE-LLD sivuvirtamateriaalilla on hieman korkeampi viskositeetti kuin neitseellisellä materiaalilla. Sivuvirtamateriaali on saattanut esimerkiksi ristosilloittua hieman Biolanin rotaatiovalussa, mutta käytännössä viskositeettiero on mitättömän pieni. PE/PP-muovin viskositeetti on selvästi muita korkeampi pienillä leikkausnopeuksilla.

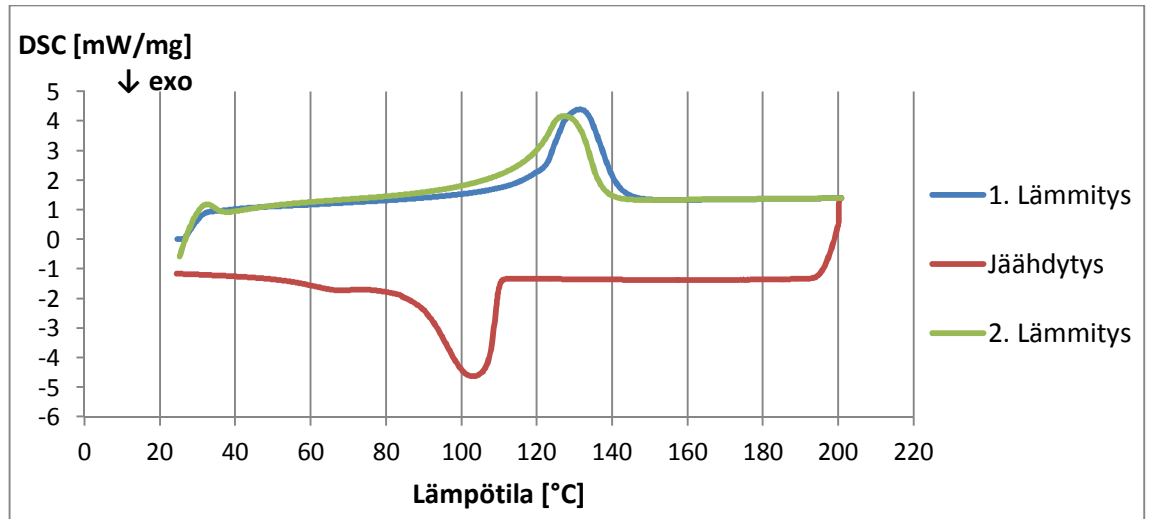


Kuva 8.11. Viskositeetikäyrät.

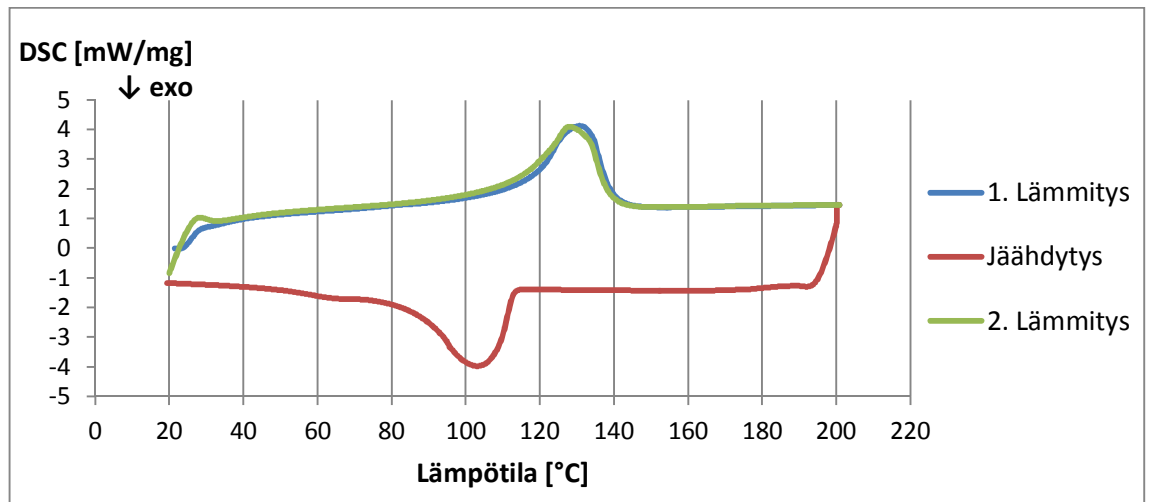
Taulukko 8.4. Viskositeettimittausten tulokset.

	PE-LLD neits.	PE-LLD sivuv.	PE/PP
Viskositeetti leikkausnopeudella 0,1 1/s [Pa·s]	1 610	1 860	12 000

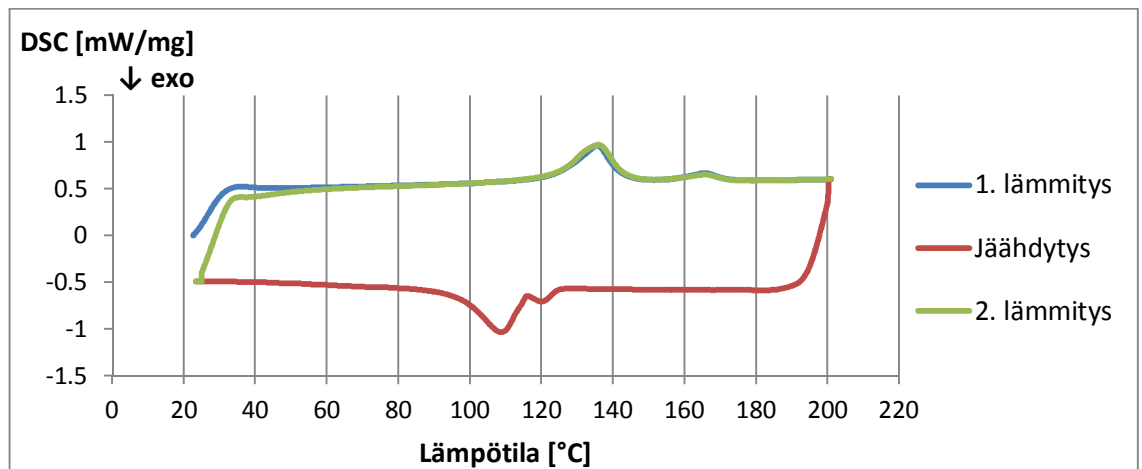
Raaka-aineiden sulamista tutkittiin DSC-laitteiston avulla. DSC mittaa näytteen lämmittämiseen tarvittavaa energiaa, ja datan perusteella muodostuu kuvaaja, jossa näkyy muun muassa sulamspiikki (kuvat 8.12.–8.14.). Näytteen jäähtytyksessä puolestaan näkyy kiteytymspiikki. Piikkien lämpötilat nähdään tarkemmin taulukossa 8.5.



Kuva 8.12. Neitseellisen PE-LLD-muovin DSC-kuvaaja.



Kuva 8.13. PE-LLD-sivuvirran DSC-kuvaaja.



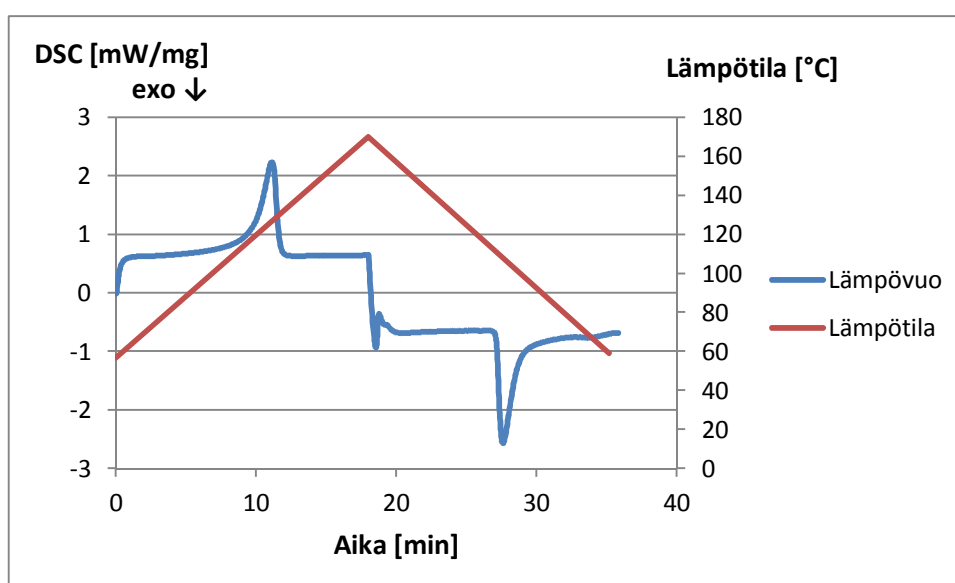
Kuva 8.14. PE/PP-muovin DSC-kuvaaja: Isompi piikki syntyy näytteen PE-komponentista, ja pienempi piikki PP-komponentista.

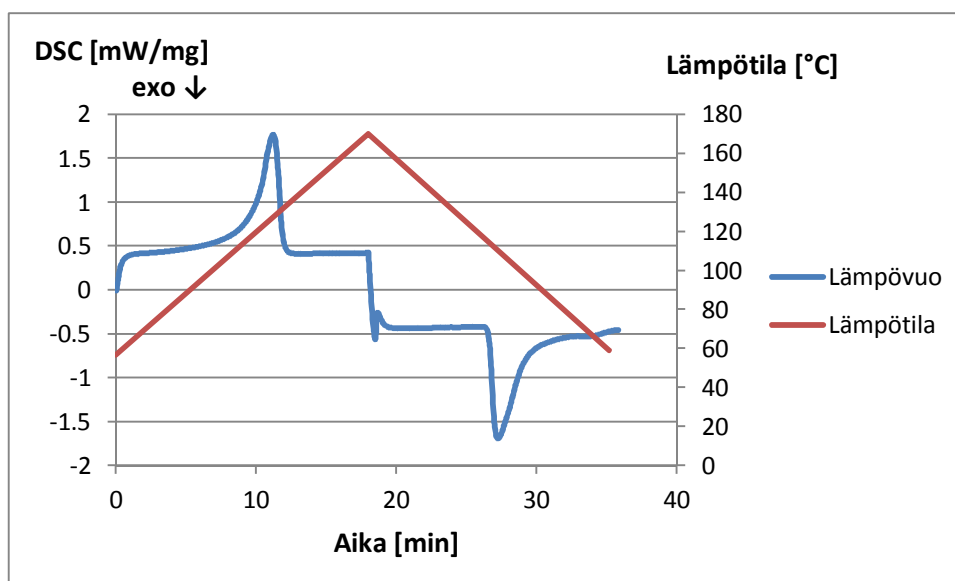
Taulukko 8.5. DSC-mittauksista saatujen piikkien lämpötilat.

	PE-LLD neits.	PE-LLD sivuv.	PE/PP
1. Lämmitys [°C]	131,5	130,7	135,5 / 165,6
2. Lämmitys [°C]	127,2	127,9	135,9 / 166,0
Jäähdytys [°C]	103,0	102,9	108,7 / 120,1

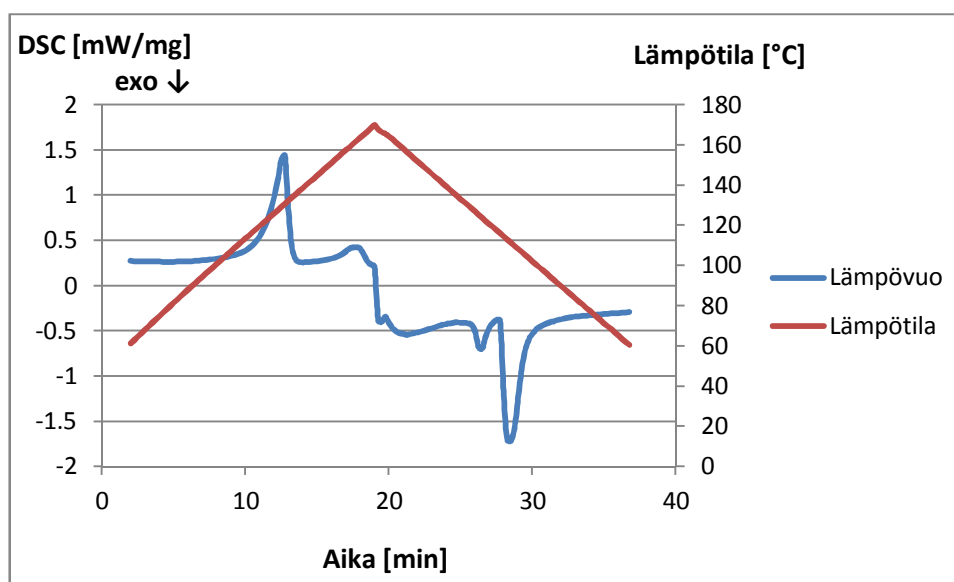
Itse sulaminen alkaa matalammassa lämpötilassa, mutta mittauksessa käytetyllä lämmitysnopeudella (20 K/min) eniten PE-LLD-materiaalia sulaa noin 131 °C lämpötilassa ja kiteytyy noin 103 °C lämpötilassa. DSC-laitteistoa käytettiin myös OIT (*Oxidation Induction Time*)-mittauksissa, joissa lämmitysnopeus oli vain 6,277 K/min, ja silloin PE-LLD-materiaalin sulamspiikki oli noin 127 °C ja kiteytymispiikki noin 110 °C lämpötilassa. PE/PP-muovin DSC-kuvaajasta (kuva 8.14.) nähdään sulamspiikit PE- ja PP-komponenteille. Vertailemalla näiden piikkien pinta-alaa saadaan jonkinlainen käsitys komponenttien seossuhteesta. Tämän kuvaajan mukaan PP-komponentin (pienempi piikki) määrä on vain 15 %.

OIT-mittauksella määritetään perinteisesti näytteen hapettumiseen kuluva aika 210 °C lämpötilassa ja hapettavissa olosuhteissa. PE/PP-muovi ei kuitenkaan kestänyt hetkeäkään siinä lämpötilassa, joten suunnittelin testin, joka simuloi paremmin rotaatiovalun lämpötilaohjelmaa. Yksinkertaistin Biolanin rotaatiovalun lämpöohjelman kolmeen aika-lämpötila-pisteeseen: ohjelma alkaa 57 °C lämpötilasta, lämpenee lineaarisesti 170 °C lämpötilaan 1080 sekunnissa ja jäähtyy lineaarisesti 59 °C lämpötilaan 1030 sekunnissa. Hapen virtaus testikammiossa on 20 ml/min ja typen virtaus 50 ml/min. Mittauksen perusteella voidaan havaita mahdollinen raaka-aineen hapettuminen sekä sulamiseen ja kiteytymiseen kuluva aika. Hapettuminen havaitaan yleensä DSC-käyrän romahkamisena pysyvästi tietylle tasolle. OIT-mittauksien tulokset esitellään kuvissa 8.15. – 8.17. ja taulukossa 8.6.

**Kuva 8.15.** Neitseellisen PE-LLD-muovin OIT.



Kuva 8.16. PE-LLD-sivuvirran OIT.



Kuva 8.17. PE/PP-muovin OIT.

Kuvissa 8.15. – 8.17. ei ilmene merkkejä hapettumisesta. PE-LLD-materiaalien välillä ei havaita merkittäviä eroja kuvaajissa 8.15. ja 8.16. Jos sivuvirran ylimääräinen prosessointikerta olisi kuluttanut liikaa raaka-aineeseen lisättyjä antioksidantteja, se havaittaisiin OIT-mittauksessa hapettumisena.

Taulukko 8.6. OIT-mittauksista saatujen piikkien ajat.

	PE-LLD neits.	PE-LLD sivuv.	PE/PP
Sulaminen [min]	11,5	11,5	12,5 / 18
Kiteytyminen [min]	29	29	26,5 / 28,5
Hapettuminen [min]	-	-	-

Tuloksista nähdään, että PE-LLD-materiaalien sulamis- ja kiteytymisajoissa ei ole eroja. PE/PP-materiaalin PE-komponentti sulaa hieman myöhemmin ja kiteytyy aiemmin kuin PE-LLD. PE/PP-materiaalin PP-komponentti ehtii sulaa juuri ennen jäähdytyksen alkamista. Sulamiseen kulunut aika tarkoittaa tässä tapauksessa sulamispiikin huipun saavuttamiseen kuluvaa aikaa.

9 TUTKIMUS NEITSEELLISEN JA KIERRÄTYSMUOVIN SEOKSISTA

Edellisen kappaleen raaka-ainetutkimuksista selvisi kierrätetyn PE/PP-muovin ominaisuuksien eroavan rotaatiovaluun tarkoitettua PE-LLD-materiaalista huomattavasti PE/PP-muovin ominaisuuksien ollessa heikommät. Tietyllä neitseellisen ja kierrätysmuovin seossuhteella on mahdollista kuitenkin saavuttaa vielä riittävän hyvät prosessointi- ja tuoteominaisuudet.

Neitseellistä PE-LLD-jauhetta ja PE/PP-jauhetta sekoitettiin kolmella eri suhteella: 25 %, 50 % ja 75 % PE/PP-jauhetta PE-LLD-jauheessa. Kun seoksien tuloksia verrataan puhtaisiin raaka-aineisiin, vertailussa on mukana yhteensä viisi erilaista materiaalia. Taulukossa 9.1. ilmoitetaan näille viidelle eri materiaalille lyhenteet, joita käytetään jatkossa.

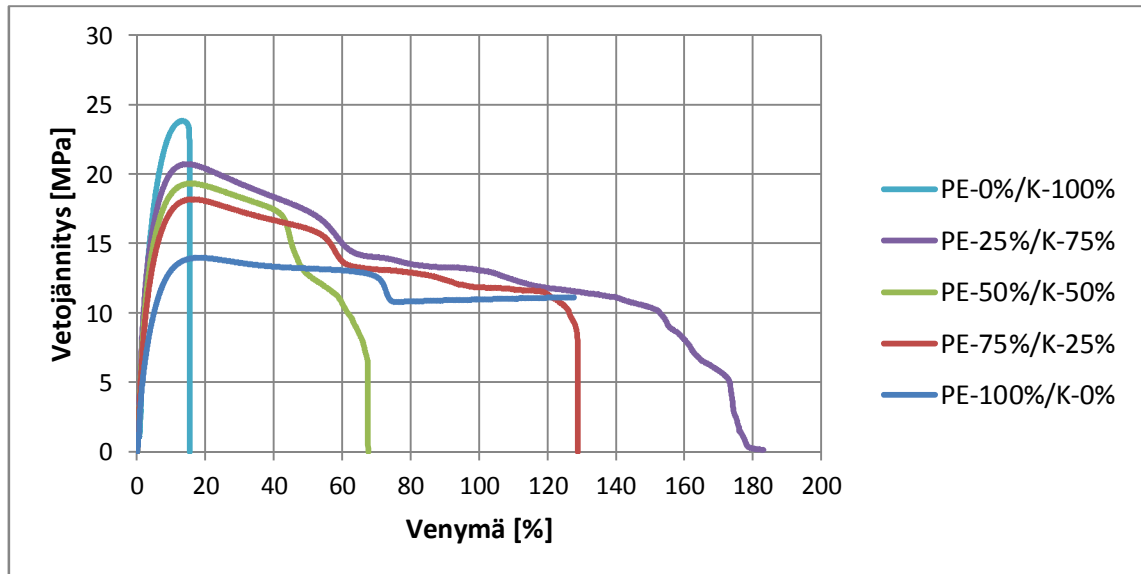
Taulukko 9.1. Jauheseoksien lyhenteiden selitykset.

Seossuhde	Selite
PE-100 % / K-0 %	Puhdas PE-LLD-jauhe
PE-75 % / K-25 %	25 % kierrätysjauhetta
PE-50 % / K-50 %	50 % kierrätysjauhetta
PE-25 % / K-75 %	75 % kierrätysjauhetta
PE-0 % / K-100 %	Puhdas kierrätysjauhe

Seuraavaksi käsitellään neitseellisestä ja kierrätysmuovista tehtyjen seoksien testituloksia. Sekoitukset tehtiin käsin, ja niistä ruiskuvalettiin koesauvat mekaanisia testejä varten. Seoksien ruiskuvalupöytäkirja on liitteessä 2. Pelkille jauheseoksille tehtiin myös virtaus- ja irtotiheystestit.

9.1 Koesauvojen vetokokeet

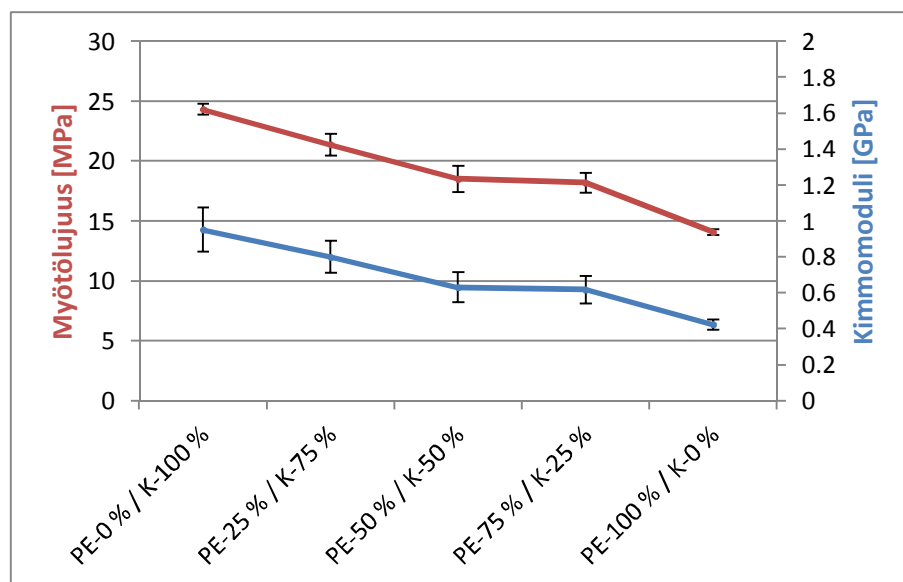
Ruiskuvaletut koesauvat vedettiin samoilla parametreilla kuin kappaleessa 8.2.1. Tulokset esitetään kuvissa 9.1. – 9.3. ja taulukossa 9.2. Puhtaan PE-LLD- ja PE/PP-muovin tulokset on otettu suoraan aiemmista mittauksista.



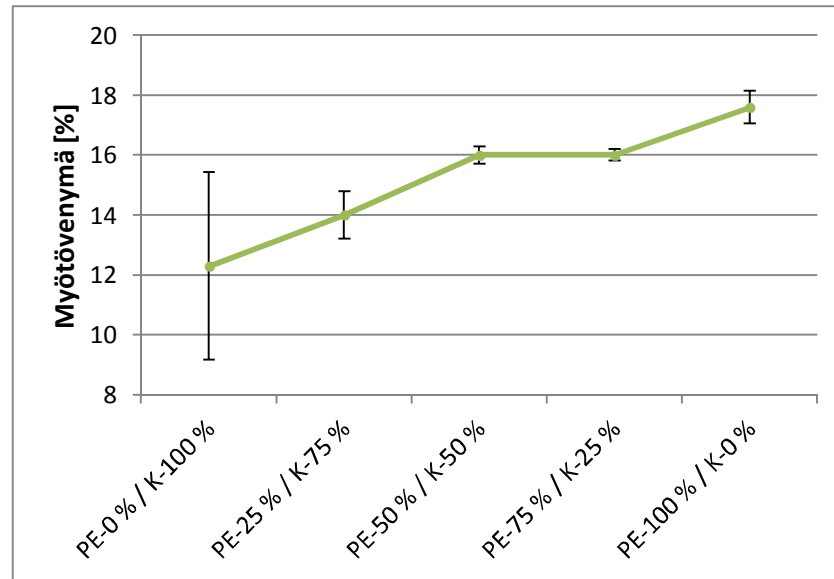
Kuva 9.1. Vetokoekäyrät.

Taulukko 9.2. Vetokokeiden tulokset.

	PE-0 % / K-100 %	PE-25 % / K-75 %	PE-50 % / K-50 %	PE-75 % / K-25 %	PE-100 % / K-0 %
Kimmomoduli [GPa]	0,95	0,80	0,63	0,62	0,42
Myötölujuus [MPa]	24	21	19	18	14
Myötövenymä [%]	12	14	16	16	18



Kuva 9.2. Vetokokeiden myötölujuus- ja kimmomoduliarvot taulukosta 9.2. ja keskihajonnat.



Kuva 9.3. Vetokokeiden myötövenymäarvot taulukosta 9.2. ja keskihajonnat.

Tulosten perusteella seosten ominaisuudet eivät muutu täysin lineaarisesti seossuh-
teiden muuttuessa. Kuvissa 9.2. ja 9.3. nähdään erikoinen notkahdus PE/PP-
muovipitoisuuden ollessa 50 – 25 %. PE/PP-muovin PE-HD-komponentti ja PE-LLD
eivät välttämättä ole toisiinsa täysin liukenevia, jolloin suurilla PE/PP-pitoisuuksilla
rakenteen vallitseva matriisi on PE-HD ja suurilla PE-LLD-pitoisuuksilla PE-LLD.



Kuva 9.4. Vedetty PE-25 % / K-75 % -koesauva.



Kuva 9.5. Vedetty PE-50 % / K-50 % -koesauva.

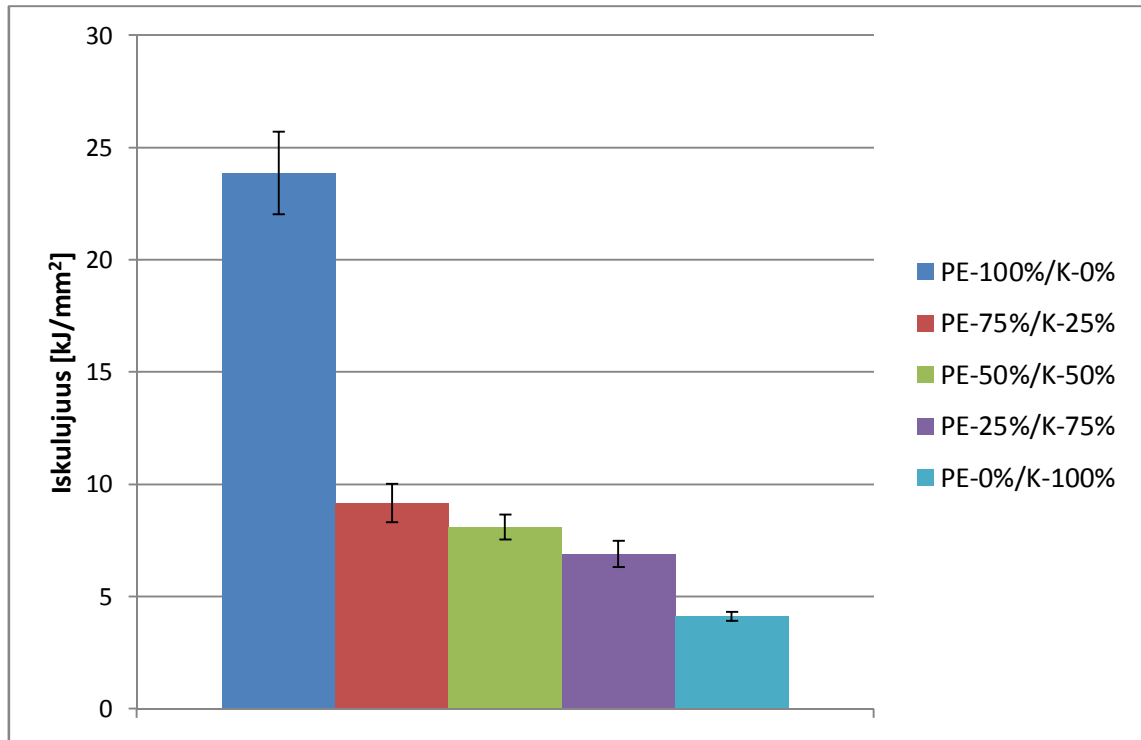


Kuva 9.6. Vedetty PE-75 % / K-25 % -koesauva.

Kuten kuvista 9.4. – 9.6. nähdään, vetokoesauvojen murtumatyyppi ei muistuta kumpaakaan puhdasta raaka-ainetta. Venyessään koesauvat kuiduttuivat voimakkaasti varsinkin suurilla PE/PP-pitoisuuksilla. PE/PP-pitoisuuden kasvaessa myös koesauvojen sisäisten kuplien määrä kasvoi, jolloin murtuminen tapahtui aina kuplan kohdalta ja nopeammin. Puhtaalle PE/PP-muoville ominaista haurasmurtumaa ei kuitenkaan ilmene suurillakaan PE/PP-määrillä. Kaikilla seoksilla saatiin kuitenkin kuplattomiakin koesauvoja, joten kuvaajan 9.1. käyrät ja kuvat 9.4. – 9.6. on otettu juuri sellaisista koesauvoista.

9.2 Koesauvojen iskukokeet

Ruiskuvaletuista koesauvoista leikattiin lovettuja koesauvoja iskukokeita varten samalla tavalla kuin kappaleessa 8.2.1. Koesauvoja lovettaessa huomattiin taas muovin liukausongelma varsinkin 75 % kierrätysmuovipitoisuudella. Tulokset esitetään kuvassa 9.7. ja taulukossa 9.3. Puhtaan PE-LLD- ja PE/PP-muovin tulokset on otettu suoraan aiemmista mittauksista.



Kuva 9.7. Iskulujuudet keskihajonnan kanssa.

Taulukko 9.3. Iskulujuusarvot

	PE-100 % / K-0 %	PE-75 % / K-25 %	PE-50 % / K-50 %	PE-25 % / K-75 %	PE-0 % / K-100 %
Iskulujuus [kJ/mm ²]	23,9	9,2	8,1	6,9	4,1
Keskihajonta [kJ/mm ²]	1,9	0,9	0,6	0,6	0,2

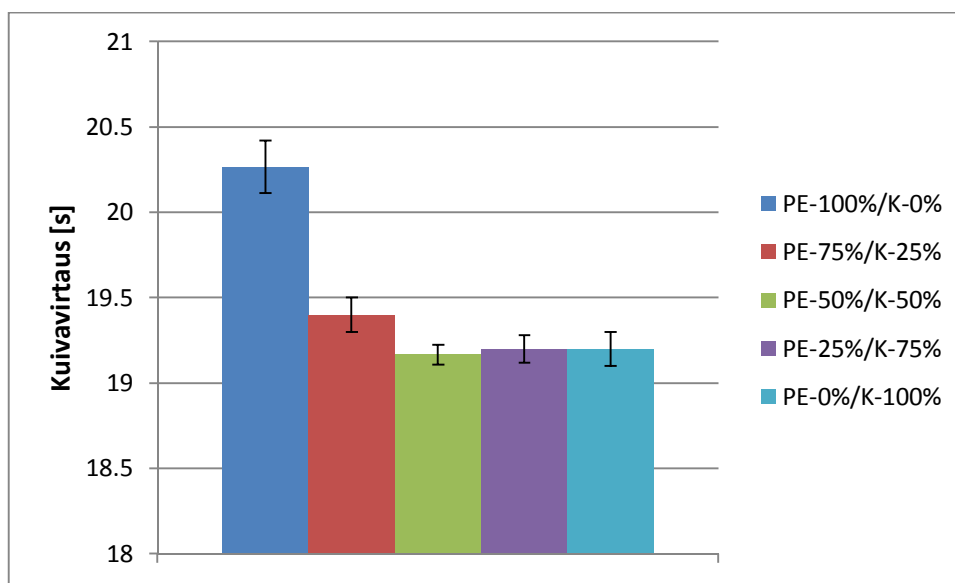


Kuva 9.8. Isketyt koekappaleet seosjärjestyksessä: päällimmäinen on puhdasta PE-LLD-muovia ja alimmainen puhdasta PE/PP-muovia.

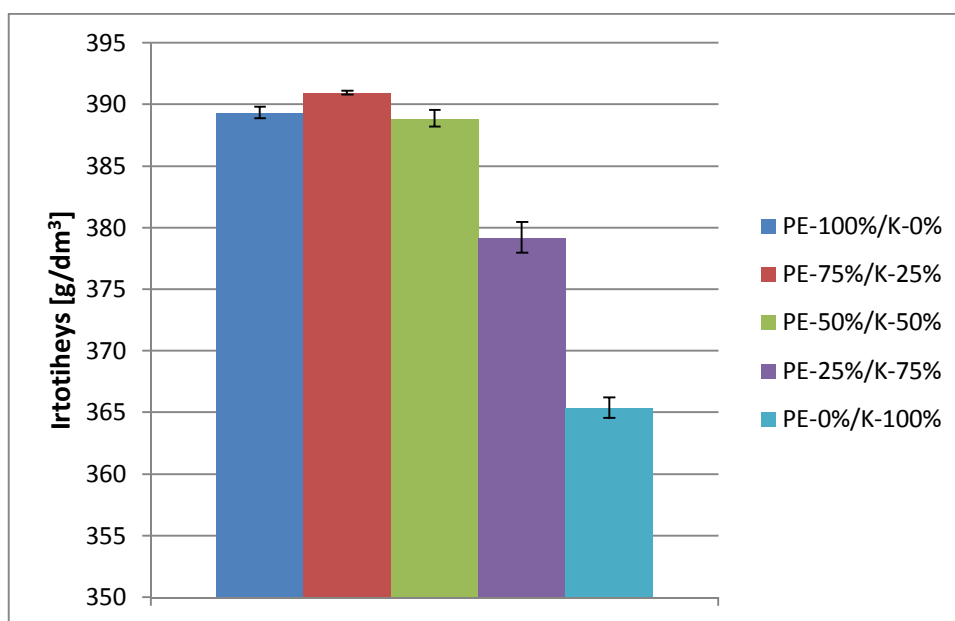
Seoksista lähes kaikki murtuivat saranamaisesti (kuva 9.8.), kuten puhtaat PE-LLD-kappaleetkin. Yksi 75 % kierrätysmuovipitoisuuden koesauvoista murtui täydellisesti, kuten suurin osa puhtaista PE/PP-kappaleista. Tuloksista nähdään, että PE/PP-muovia lisättäessä seoksen iskulujuus laskee äkillisesti jo pienillä PE/PP-pitoisuuksilla.

9.3 Jauheseosten testit

Käsinsekoitetuille jauheseoksille tehtiin kuivavirtaus- ja irtotiheystestit samalla tavalla kuin kappaleessa 8.1. Tulokset esitetään kuvissa 9.9. ja 9.10. taulukossa 9.4. Puhtaan PE-LLD- ja PE/PP-muovin tulokset on otettu suoraan aiemmista mittauksista.



Kuva 9.9. Jauheseosten kuivavirtausajat.



Kuva 9.10. Jauheseosten irtotiheydet.

Taulukko 9.4. *Kuivavirtausaikojen ja irtotiheyksien arvot.*

	PE-100 % / K-0 %	PE-75 % / K-25 %	PE-50 % / K-50 %	PE-25 % / K-75 %	PE-0 % / K-100 %
Kuivavirtausaika [s]	20.3	19.4	19.2	19.2	19.2
Irtotiheys [g/dm³]	389	391	389	379	365

Tuloksista nähdään, että lisäämällä kierrätysmuovijauhetta 25 % pitoisuuteen, PE-LLD-jauheen käyttäytyminen paranee. Kuten kappaleessa 4.4 kerrottiin, leveämpi partikkelikokojakauma parantaa jauheen virtausta, ja hienojen ja karkeiden partikkelien sopivalla suhteella (pienempi kuin 3:1) jauhe pakkautuu tiiviimmin. Tällöin rotaatiovalumuotin ahtaat paikat täyttyvät paremmin ja huokosia syntyy vähemmän.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kolmen raaka-aineen tutkimuksessa (kappale 8) todettiin, että rotaatiovaluprosessissa syntyvää sivuvirtamateriaalia kannattaa hyödyntää uudelleen, koska raaka-aineen sisäiset ominaisuudet eivät heikkene merkittävästi tai ollenkaan kierrätyksessä. OIT-mittauksien perusteella uudelleenprosessointi ei lämpöhajota PE-LLD-sivuvirtaa eikä PE/PP-muovia. Erityisen tärkeää on muovin uudelleenjauhaminen oikeilla parametreilla, jotta saavutettaisiin edelleen hyvät jauheen virtausominaisuudet. Tässä tapauksessa sivuvirtamateriaali oli jauhettu niin huonosti, että partikkeleihin muodostui jauheen virtausta ja pakkautumista heikentäviä häntiä. Käytännössä tämä johtaa siihen, että rotaatiovalumuotin ahtaimmat paikat täyttyvät jauheesta epätäydellisesti, jolloin tuotteeseen jää esimerkiksi ohuempia seinämiä ja reikiä.

Tutkimuksessa todettiin myös kierrätetyn PE/PP-materiaalin olevan haastava materiaali rotaatiovalettavaksi, koska tuotteesta tulee hauras ja sen seinämien sisälle jää helposti ilmakuplia PE/PP-muovin korkeamman sulaviskositeetin ja jauheen suuremman partikkelikoon takia. Kappaleen 9 tutkimusten perusteella voidaan kuitenkin todeta, että riittävän pienellä PE/PP-pitoisuudella PE-LLD:n ja PE/PP:n seoksella on mahdollista saavuttaa kohtalaiset materiaaliominaisuudet rotaatiovalun kannalta. PE/PP-muovin pitoisuutta lisättäessä seoksen vetolujuus ja jäykkyys lähestyvät melkein lineaarisesti PE-LLD-muovin alhaisista arvoista kohti PE/PP-muovin korkeampia arvoja. Samalla tavalla myös myötövenymäärät lähestyvät PE-LLD-muovin korkeista arvoista kohti PE/PP-muovin matalampia arvoja. Sen sijaan iskulujuus hakeutuu nopeasti puhtaan PE/PP-muovin arvojen tasolle jo pienillä kierrätysmuovipitoisuuksilla, eli PE/PP-muovin lisääminen haurastuttaa seoksesta tehdyn tuotteen.

PE/PP-jauheen seostaminen PE-LLD-jauheeseen paransi puhtaan PE-LLD-jauheen virtausta ja pakkautumista varsinkin kierrätysmuovipitoisuuden ollessa 25 %. Jauheen ominaisuudet parantuivat, koska PE/PP-jauheessa oli hieman isompia partikkeleita kuin PE-LLD-jauheessa, jolloin seoksen partikkelikokojakaumasta muodostui leveämpi. Sen lisäksi isojen ja pienten partikkelien suhde oli parempi tiiviimmän pakkautumisen kannalta 25 % kierrätysmuovipitoisuudella.

On muistettava, että ruiskuvaletut koekappaleet eivät ole täysin verrattavissa rotaatiovalettuihin kappaleisiin. PE/PP-jauheen partikkelit, joilla on korkeampi sulamispiste kuin PE-LLD-partikkeleilla, kertyvät mahdollisesti rotaatiovalettavan kappaleen sisäpinnalle, koska PE-LLD-partikkelit takertuvat ensimmäisenä muotin pintaan. Sulasekoittuminen on vähäisempää rotaatiovalussa pienempien leikkausvoimien takia, ja jauheen yhteensulautuminen ja kuplien poistuminen on heikompaa, koska rotaatiovalussa ei yleensä synny puristuspainetta toisin kuin ruiskuvalussa. Mahdollisuuksien mu-

kaan koekappaleiden valmistus kannattaisi tehdä jo rotaatiovalamalla, jolloin päästäisiin analysoimaan kappaleiden huokoisuutta ja kerrostuneisuutta sekä muotin ahtaiden paikkojen täyttyvyyttä.

LÄHTEET

- [1] Nugent, P. Rotational Molding: A Practical Guide. Pennsylvania 2001, Paul Nugent. 808 p.
- [2] Cramez, M.C., Crawford, R.J., Oliveira M.J. Coloring Technology for Plastics. Norwich 1999, William Andrew Publishing/Plastics Design Library. 326 p.
- [3] Crawford, R.J., Thorne, J.L. Rotational Molding Technology. New York 2002, William Andrew Publishing/Plastics Design Library. 425 p.
- [4] Crawford, R.J., Kearns M.P. Practical Guide to Rotational Moulding. Shawbury 1998, Smithers Rapra Press. 184 p.
- [5] Association of Rotational Molders International. ARM Standards. [WWW] [Viitattu: 16. 1. 2014]. Saatavissa: <http://rotomolding.org/Resources/Standards.aspx>.
- [6] Peacock, A. Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications. New York 2000, CRC Press. 544 p.

LIITE 1: LÄHTÖAINEIDEN RUISKUVALUPÖYTÄ-KIRJA

RUISKUVALUPÖYTÄKIRJA			
Materiaali		PE-LLD neitseellinen ja sivuvirta	PE/PP
Ruiskuvalukone		Fanuc	Krauss
Aika		5.12.2013	13.12.2012
Paikka		poly	poly
Muottitiedot		1-pesä	2-pesä campus
Työn suorittaja		JH	LM
Ruiskutusnopeus	(mm/s)	100	100
Ruiskutuspaine	(bar)	1220/1260	650
Paineenvaihtomatka	(mm)	11	14
Jälkipaine	(bar)	700	400
Jäähdytysaika	(s)	25	20
Jälkipaineaika	(s)	5	5
Annostusmatka	(mm)	68	84
Annostusnopeus	(rpm)	100	120
Vastapaine	(bar)	100	30
Tyyny (mitattu)	(mm)	6	6
Sylinterilämmöt	1. (C°)	200	220
	2. (C°)	160	215
	3. (C°)	120	210
	4. (C°)	100	205
Muottilämpötilat	Etumuotti (C°)	40	40
	Takamuotti (C°)	40	40

LIITE 2: SEOSTEN RUISKUVALUPÖYTÄKIRJA

RUISKUVALUPÖYTÄKIRJA				
Materiaali		PE-25 % / K-75 %	PE-50 % / K-50 %	PE-75 % / K-25 %
Ruiskuvalukone		Fanuc	Fanuc	Fanuc
Aika		12.2.2014	12.2.2014	12.2.2014
Paikka		poly	poly	poly
Muottitiedot		1-pesä	1-pesä	1-pesä
Työn suorittaja		JH	JH	JH
Ruiskutusnopeus	(mm/s)	100	100	100
Ruiskutuspaine	(bar)	1180	1140	1240
Paineenvaihtomatka	(mm)	11	11	11
Jälkipaine	(bar)	700	700	700
Jäähdytysaika	(s)	25	25	25
Jälkipaineaika	(s)	5	5	5
Annostusmatka	(mm)	68	68	68
Annostusnopeus	(rpm)	100	100	100
Vastapaine	(bar)	100	100	100
Tyyny (mitattu)	(mm)	6	6	6
Sylinterilämmöt	1. (C°)	200	200	200
	2. (C°)	160	160	160
	3. (C°)	120	120	120
	4. (C°)	100	100	100
Muottilämpötilat	Etumuotti (C°)	40	40	40
	Takamuotti (C°)	40	40	40